

# Нафталиновые «протонные губки»

А.Ф.Пожарский

Ростовский государственный университет

344090 Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, факс (863) 228–5667

Рассмотрены методы получения, физико-химические и структурные характеристики, а также реакционная способность 1,8-бис(диалкиламино)нафталинов и ряда их близких аналогов, относящихся к классу «протонных губок».

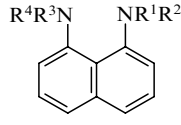
Библиография — 154 ссылки.

## Оглавление

I. Введение	3
II. Типы нафталиновых «протонных губок»	4
III. Синтез 1,8-бис(диалкиламино)нафталинов и их аналогов	5
IV. Физико-химические свойства нафталиновых «протонных губок»	7
V. Реакционная способность нафталиновых «протонных губок»	19
VI. Использование «протонных губок» в органическом синтезе	25
VII. Заключение	25

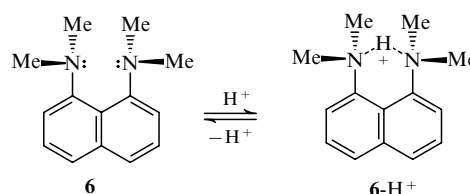
## I. Введение

В 1968 году Альдер с сотр.<sup>1</sup> сообщили об обнаружении весьма неожиданного изменения хода основности в ряду *N*-метилированных 1,8-диаминонафталинов (табл. 1). Оказалось, что в то время как величины  $pK_a$  незамещенного диамина **1** и его моно-, ди- и триметилпроизводных **2–5** находятся в пределах, типичных для обычных ариламинов, основность 1,8-бис(диметиламино)нафталина (**6**) скачкообразно увеличивается (почти на 6 порядков). В результате соединение **6** по основности намного превосходит как известные ароматические амины, так и практически все алкиламины. В дальнейшем выяснилось, что эта закономерность характерна для растворов диамина **6** не только в воде, но и в неводных растворителях, например ацетонитриле,<sup>2</sup> а также для газовой фазы.<sup>3</sup>

	Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
 1–6	<b>1</b>	H	H	H	H
	<b>2</b>	Me	H	H	H
	<b>3</b>	Me	H	Me	H
	<b>4</b>	Me	Me	H	H
	<b>5</b>	Me	Me	Me	H
	<b>6</b>	Me	Me	Me	Me

Полагают, что существует три главных причины аномально высокой основности соединения **6**: 1) дестабилизация основания за счет сильного отталкивания неподеленных

электронных пар атомов N; 2) образование прочной внутри-молекулярной водородной связи (ВВС) в протонированной форме — катионе (**6-H<sup>+</sup>**); 3) снятие стерического напряжения в молекуле при переходе от неплоского основания к плоскому катиону.



Другая интересная особенность соединения **6** состоит в замедленности процессов присоединения–отщепления протона из-за экранирования межзаточного пространства четырьмя метильными группами. Таким образом, высокая термодинамическая основность 1,8-бис(диметиламино)нафталина сочетается с его весьма низкой кинетической основностью. Это обстоятельство позволило провести аналогию между поведением диамина **6** и обычных губок, медленно впитывающих воду, но очень прочно удерживающих ее и трудно отжимаемых. В результате соединение **6** получило

Таблица 1. Константы основности *N*-метилпроизводных 1,8-диаминонафталина при 25°C.

Соединение	$pK_a$	
	в воде <sup>1</sup>	в ацетонитриле <sup>2</sup>
<b>1</b>	4.61	10.99
<b>2</b>	—	11.64
<b>3</b>	5.61	11.95
<b>4</b>	—	12.87
<b>5</b>	6.43	12.91
<b>6</b>	12.34	18.18

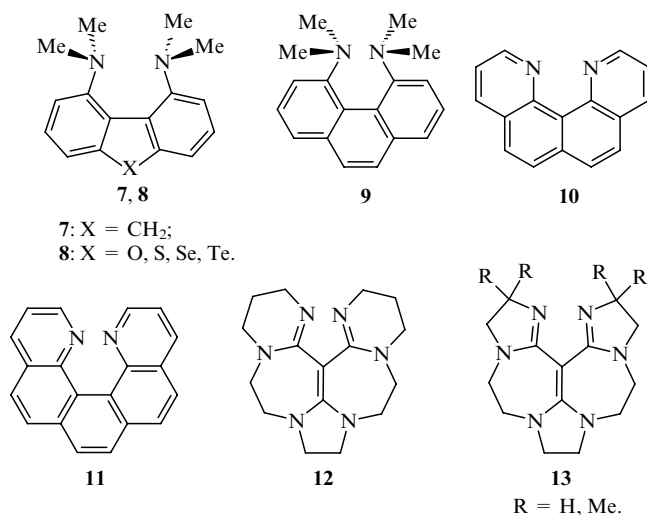
А.Ф.Пожарский. Доктор химических наук, заведующий кафедрой органической химии РГУ. Телефон: (863) 222–3958, e-mail: Pozharsk@pozhar.rnd.runnet.ru

Область научных интересов: химия гетероциклических соединений, теоретическая органическая химия, химия пери-дизамещенных производных нафталина.

Дата поступления 7 апреля 1997 г.

название «протонная губка»,<sup>4</sup> которое утвердилось и стало применяться в отношении всех других веществ, обладающих подобными свойствами. В настоящее время можно говорить о разработке концепции «протонных губок». Ее основу составляют следующие положения: 1) подходящая структурная организация молекулы, обеспечивающая жесткую фиксацию двух атомов N на достаточно близком расстоянии друг от друга; 2) наличие в молекуле основания дестабилизирующего эффекта отталкивания неподеленных электронных пар атомов N; 3) реализация в катионе прочной ВВС, снимающей стерическое и электронное напряжение, характерное для основания; 4) наличие у атомов N гидрофобного окружения, чаще в виде алкильных групп, что фактически и создает эффект «губки».

На основе этой концепции начиная с середины 1980-х годов осуществлен синтез ряда ненафталиновых «протонных губок». Так, Штабом и сотр. получены и исследованы флуореновые (7),<sup>5</sup> гетерофлуореновые (8),<sup>6</sup> фенантреновые (9)<sup>7</sup> «губки», а также их аналоги 10<sup>8,9</sup> и 11<sup>10</sup> с *sp*<sup>2</sup>-гибридизованным атомом азота. Швезингером и сотр.<sup>11</sup> синтезированы виламидиновые «губки» 12, 13, обладающие еще более высокой основностью, чем соединения 6–11.

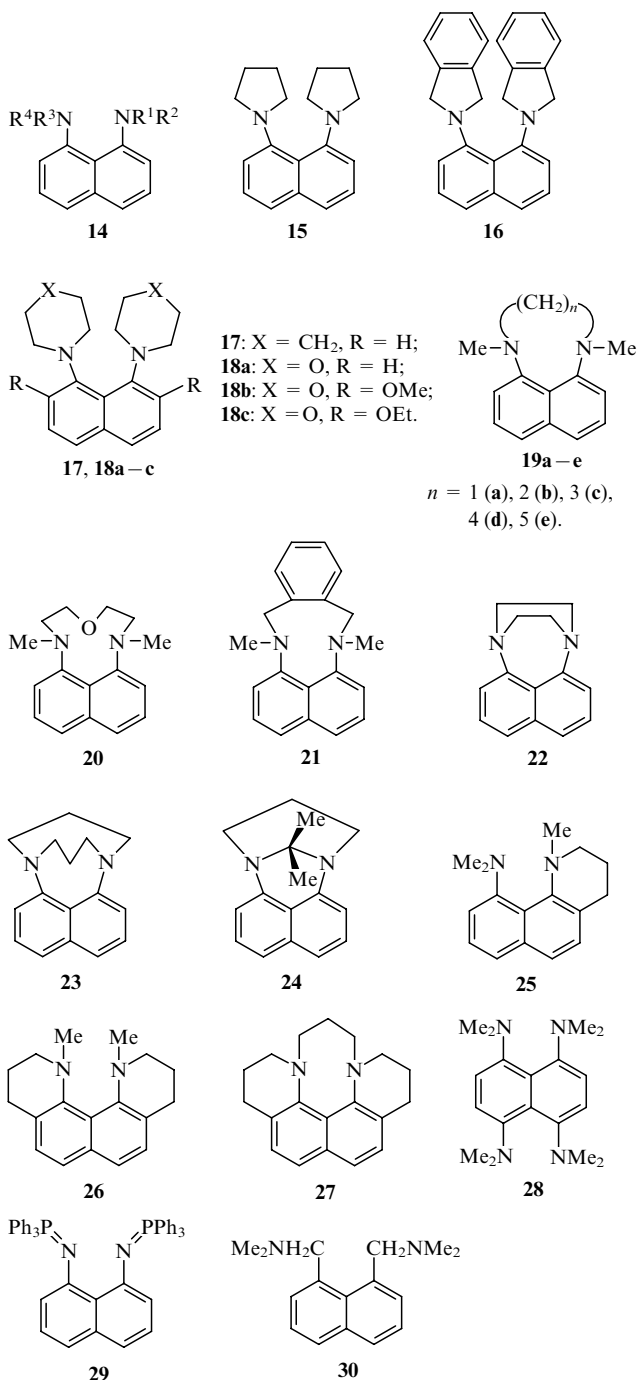


До сих пор при исследовании «протонных губок» основное внимание уделялось их структурным и физико-химическим характеристикам. При этом для оснований и катионов круг рассматриваемых вопросов несколько различался. Так, для катионов изучены: 1) геометрия внутримолекулярной водородной связи (расстояние между аминными атомами N, угол N–H...N и особенно положение протона, определяющее симметрию ВВС); 2) спектры ЯМР <sup>1</sup>H (прежде всего химический сдвиг протона NH и константы его спин-спинового взаимодействия с группами NMe<sub>2</sub>); 3) кинетическая NH-кислотность (скорость депротонирования). Для оснований исследовались: 1) геометрия молекулы (расстояние между атомами N, нарушение плоскостной структуры колец, конформационные явления); 2) основность; 3) природа взаимодействия неподеленных электронных пар атомов N друг с другом и с π-системой кольца; 4) реакционная способность.

Существует ряд обзоров,<sup>12–15</sup> в которых рассмотрены исключительно структурные и физико-химические аспекты «протонных губок». Между тем накоплено немало интересной информации, касающейся также методов их синтеза и особенно реакционной способности. Обобщение литературных данных о способах получения, реакционной способности, равно как и физико-химических характеристиках «протонных губок», опубликованных по 1996 год включительно, и было целью настоящего обзора. Его тематика ограничена «протонными губками» нафталинового ряда.

## II. Типы нафталиновых «протонных губок»

Известные к настоящему времени типы нафталиновых «протонных губок» представлены структурами 14–30.



К ним относятся 1,8-бис(диалкиламино)нафталины 14 (заместители R<sup>1</sup>–R<sup>4</sup> могут быть одинаковыми или разными); их аналоги 15–18, в молекулах которых аминные атомы N входят в пяти- или шестичленные циклы; соединения 19–24 с мостиковыми гетероатомами; соединения 25–27 с атомами N в составе конденсированных циклов и так называемая двойная «протонная губка» 28. Свойства «протонных губок» обнаружены также у иминофосфоранов типа 29 и у 1,8-бис(диметиламинометил)нафталина (30).

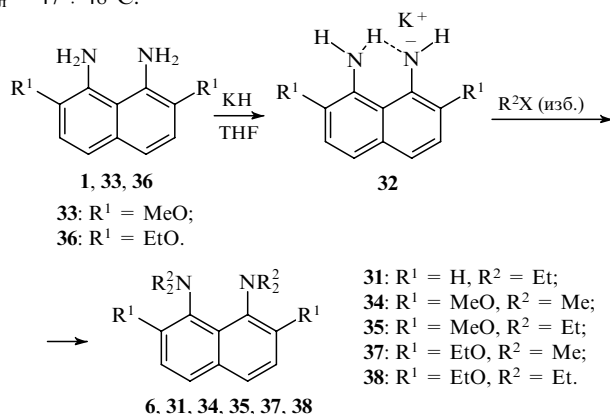
### III. Синтез 1,8-бис(диалкиламино)нафталинов и их аналогов

#### 1. 1,8-Бис(диалкиламино)нафталины

Известны два общих подхода к синтезу этих соединений, которые удачно дополняют друг друга. Первый из них основан на алкилировании 1,8-диаминонафталина или его частично алкилированных производных. Во втором случае исходят из солей 1,1,3-триалкил-2,3-дигидроперимидиния.

#### а. Синтез на основе 1,8-диаминонафталинов

Первым описанным представителем нафталиновых «протонных губок» был 1,8-бис(диэтиламино)нафталин (**31**), полученный нагреванием диамина **1** с избытком бромэтана в присутствии щелочи при 135°C.<sup>16</sup> (ср.<sup>17</sup>). Позднее действием диметилсульфата на диамин **1** синтезирован и 1,8-бис(диметиламино)нафталин **6** (выход не указан).<sup>18</sup> Это вещество сначала охарактеризовали как масло, хотя сейчас известно, что оно представляет собой кристаллы с  $T_{пл} = 47 \div 48^\circ\text{C}$ .<sup>1</sup>



В настоящее время разработано два удобных способа исчерпывающего алкилирования диамина **1**. Оба предусматривают использование для ионизации связей N—H сильных оснований: гидридов натрия или калия в абсолютном ТГФ<sup>19</sup> или КОН в ДМСО.<sup>20</sup>

Очевидно, в этих условиях алкилированию подвергаются N-анионы исходного диамина и промежуточных продуктов замещения. Такая ионизация облегчается весьма высокой по сравнению с обычными ариламинами NH-кислотностью диамина **1** ( $pK_a = 24.5$ , ДМСО, 25°C), что объясняют стабилизацией аниона **32** посредством ВВС.<sup>21</sup> Выходы «протонных губок» колеблются от высоких до удовлетворительных. Например, при алкилировании соединения **6** в присутствии как системы KN—THF, так и КОН—DMSO они превышают 90%. Для получения с хорошим выходом соединения **31** в качестве растворителя вместо ДМСО рекомендуется использовать гексаметапол.<sup>20</sup> Однако алкилирование 1,8-диамино-2,7-диметоксинафталина (**33**) приводит к образованию соединений **34** и **35** лишь с выходом 40 и 21% соответственно.<sup>22</sup> Выходы получаемых алкилированием диамина **36** «протонных губок» **37**, **38** еще ниже.<sup>23</sup> При метилировании 4,5-диамино-1,8-бис(диметиламино)нафталина диметилсульфатом в системе NaN—THF выход «двойной губки» **28** составляет 31%.<sup>24</sup>

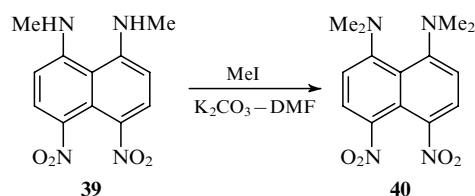
Алкилирование диамина **1** α,ω-дигалогеналканами в зависимости от длины метиленовой цепочки приводит к образованию «протонных губок» различного типа (табл. 2). Если галогены разделены четырьмя-пятью атомами, то получают соединения **15–18**, в которых аминные атомы N включены в пяти- или шестичленные цикл. При более близком расположении атомов галогена образуются мости-

Таблица 2. Синтез «протонных губок» действием на 1,8-диаминонафталин α,ω-дигалогеналканов и их аналогов.<sup>22</sup>

«Протонная губка»	Реагент	Условия реакции	Выход, %
<b>15</b>	Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Br	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , кипячение	60
<b>16</b>	α,α'-Дибром- <i>o</i> -ксилол	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> —DMF, кипячение	5
<b>17</b>	Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> Br	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , кипячение	60
<b>18a</b>	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 150°C	10
<b>22</b>	BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> —DMF, кипячение	42
<b>24</b>	Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Br	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> —ацетон, кипячение	34
<b>23</b>	Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Br	DMF, диглим или сульфолан, 150–200°C	1–5
<b>27</b>	Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Br		

ковые «губки» типа **22–24**. Интересно, что при применении 1,3-дибромпропана наряду с соединением **23** с незначительным выходом получено пентациклическое соединение **27**. По-видимому, его предшественником является также выделяемый с небольшим выходом нафто[1,8-*b,c*]-1,5-диаза-циклооктан, который под действием 1,3-дибромпропана подвергается сначала *N*-, а затем внутримолекулярному C-алкилированию.

В ряде случаев исходными веществами для получения «протонных губок» алкилированием служили 1,8-бис(метиламино)нафталин и его производные. Так, 1,8-бис(метиламино)-4,5-динитронафталин (**39**) при нагревании с иодметаном в ДМФА в присутствии поташа образует соединение **40** (выход 32%).<sup>24</sup>



Альдер и сотр.<sup>22</sup> получили серию «протонных губок» **19–21** действием α,ω-дигалогеналканов на 1,8-бис(метиламино)нафталин **3** (табл. 3).

Очень гладко протекает алкилирование *N,N,N'*-триалкилзамещенных 1,8-диаминонафталинов. Реакцию обычно проводят нагреванием последних с избытком галогеналкана в подходящем растворителе или без него. Образующуюся

Таблица 3. Синтез «протонных губок» действием на 1,8-бис(метиламино)нафталин α,ω-дигалогеналканов и их аналогов.<sup>22</sup>

«Протонная губка»	Реагент	Условия реакции	Выход, %
<b>19b</b>	Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Br	NaN—THF	80
<b>19b</b>	Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Br	NaHCO <sub>3</sub> —DMF	25
<b>19c</b>	Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Br	NaHCO <sub>3</sub> —MeO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> Me, 190°C	43
<b>19c</b>	Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Br	NaN—THF	1
<b>19d<sup>a</sup></b>	Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Br	NaHCO <sub>3</sub> —MeO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> Me, кипячение (46 ч)	58
<b>19e</b>	Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> Br	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> —MeO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> Me	25
<b>20</b>	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> —MeO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> Me, кипячение	77
<b>21</b>	α,α'-Дибром- <i>o</i> -ксилол	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> —DMF, кипячение	13

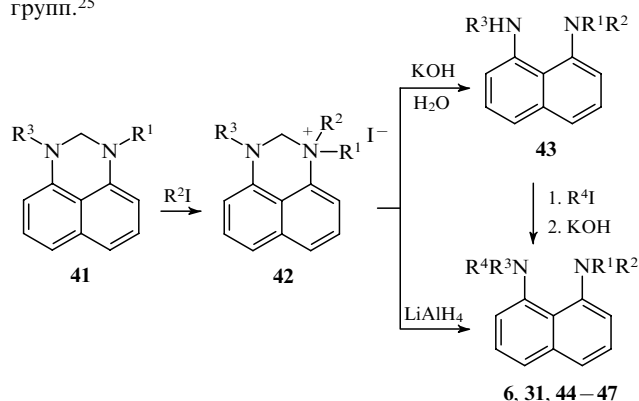
<sup>a</sup> Соединение выделено и очищено в виде соли с анионом BF<sub>4</sub><sup>−</sup>.

соль «протонной губки» переводят в основание действием водной щелочи.<sup>25, 26</sup>

## 6. Синтез на основе солей

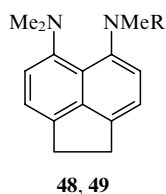
### 1,1,3-триалкил-2,3-дигидроперимидиния

Далеко не все нафталиновые «протонные губки» могут быть получены алкилированием пери-диаминов или функционализацией незамещенного соединения **6**. В связи с этим в лаборатории автора был разработан альтернативный и почти универсальный метод синтеза 1,8-бис(диалкиламино)нафталинов из солей 1,1,3-триалкил-2,3-дигидроперимидиния. Сначала кватернизацией легко доступных 1,3-диалкил-2,3-дигидроперимидинов **41** получают соли **42**, которые подвергают восстановительному расщеплению литийалюминийгидридом, приводящему к образованию соответствующей «протонной губки» ( $\mu$ -метиленовая группа при размыкании цикла превращается в метильную, т. е. в данном случае  $R^4 = \text{Me}$ ). Однако эта реакция иногда протекает недостаточно гладко, например, если в молекуле соли присутствуют галогены или другие легко восстанавливающиеся группы. Лучшие результаты дает обработка солей **42** водной щелочью, приводящая к соответствующему *N,N,N'*-триалкилзамещенному 1,8-диаминонафталину **43** с высоким выходом. В результате его алкилирования и последующей обработки четвертичной соли щелочью образуется целевая «протонная губка». Таким способом, в частности, получены 1,8-бис(диалкиламино)нафталины **6**, **31**, **44–47** со всеми возможными комбинациями метильных и этильных групп.<sup>25</sup>



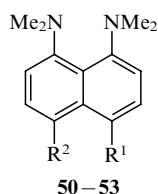
Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>44</b>	Me	Me	Me	Et
<b>45</b>	Me	Me	Et	Et
<b>46</b>	Me	Et	Me	Et
<b>47</b>	Et	Et	Et	Me

Аналогично синтезированы аценафтенновые «губки» **48**, **49**,<sup>25</sup> 4-галоген- и 4,5-дигалоген-1,8-бис(диметиламино)нафталины **50–53**,<sup>27, 28</sup> а также частично гидрированные производные 10-диметиламинобензо[*h*]хинолина **25** и хино[7,8:7'8']хинолина **26**.<sup>29</sup>



**48, 49**

**48:** R = Me;  
**49:** R = Et.

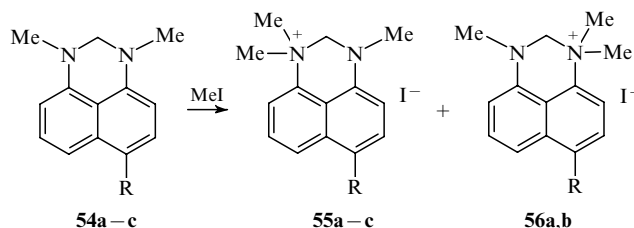


**50–53**

**50:** R<sup>1</sup> = Cl, R<sup>2</sup> = H;  
**51:** R<sup>1</sup> = Br, R<sup>2</sup> = H;  
**52:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Cl;  
**53:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Br.

Следует отметить, что при кватернизации 6-галоген-1,3-диметил-2,3-дигидроперимидинов **54a,b** образуется смесь изомерных солей **55a,b** и **56a,b** в соизмеримых количествах.

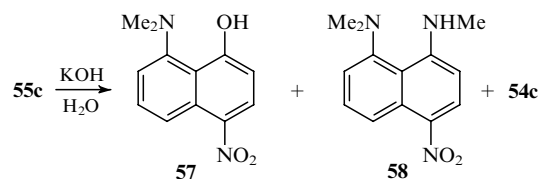
Разделять ее нет необходимости, поскольку после обработки щелочью получается смесь двух изомерных *N,N,N'*-триалкилзамещенных 1,8-диаминонафталинов, которые при последующем метилировании дают один и тот же конечный продукт.<sup>27, 28</sup>



R = Br (**a**), Cl (**b**), NO<sub>2</sub> (**c**).

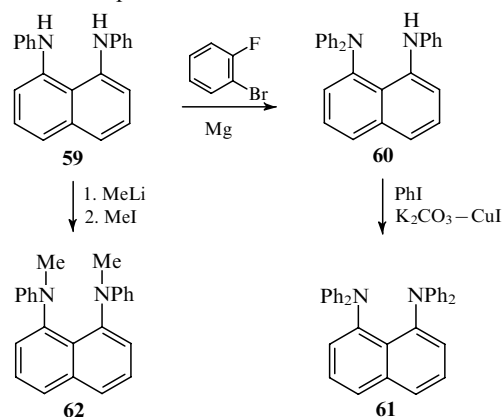
В ряде случаев, однако, алкилирование несимметричных дигидроперимидинов протекает региоселективно. Так, если при атомах N находятся различные заместители, например Me и Et, то кватернизуется только атом N, связанный с меньшей по размеру группой.<sup>25</sup> Аналогично, но уже из-за электронных, а не стерических факторов, при метилировании 1,3-диметил-6-нитро-2,3-дигидроперимидина (**54c**) образуется исключительно соль **55c**.<sup>30</sup>

Последняя при обработке щелочью ведет себя аномально: основным продуктом реакции (выход 65%) является нафтол **57**, в небольшом количестве (5%) образуется дигидроперимидин **54c**, тогда как нитронафтилендиамин **58** зафиксирован лишь в следовых количествах.



## 2. Аналоги «протонных губок» с *N*-арильными группами

Описано два соединения этого типа — 1,8-бис(дифениламино)- и 1,8-бис(метилфениламино)нафталины,<sup>31</sup> по свойствам и молекулярной геометрии не похожие на классические «протонные губки». Для получения этих соединений исходным веществом служил относительно доступный 1,8-бис(фениламино)нафталин (**59**). Его последовательное арилирование дегидробензолом, генерируемым из *o*-бромфторбензола, а затем иодбензолом по Ульману через трифенилзамещенное производное **60** привело к 1,8-бис(дифениламино)нафталину (**61**) (попытка исчерпывающего арилирования диамина **1** по Ульману оказалась неудачной). 1,8-Бис(метилфениламино)нафталин (**62**) синтезировали, превращая диамин **59** в дилитиевую соль, которую далее метилировали.

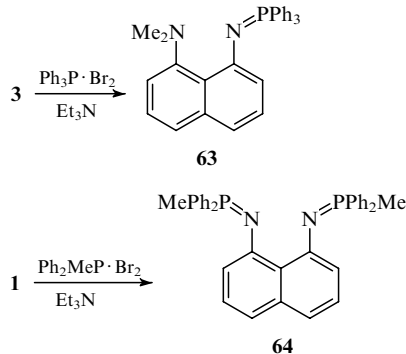


**62**

**61**

### 3. Иминофосфорановые «губки»

Помимо иминофосфорана **29** были получены его аналоги **63** и **64**.<sup>32, 33</sup> Общий метод синтеза таких соединений заключается в действии комплекса трифенилфосфина (дифенилметилфосфина) с бромом в присутствии триэтиламина на соответствующий амин (выходы, как правило, высокие).



#### 4. 1,8-Бис(диметиламинометил)нафталин

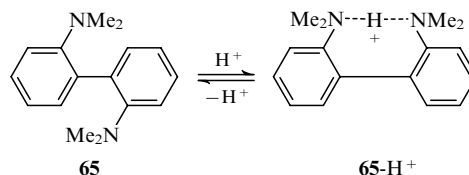
Соединение **30** было получено с выходом 90% восстановлением 1,8-бис(диметилкарбамоил)нафталина литийалюминийгидридом.<sup>34</sup> По ряду признаков (см. ниже) оно также может быть отнесено к «протонным губкам».

## IV. Физико-химические свойства нафталиновых «протонных губок»

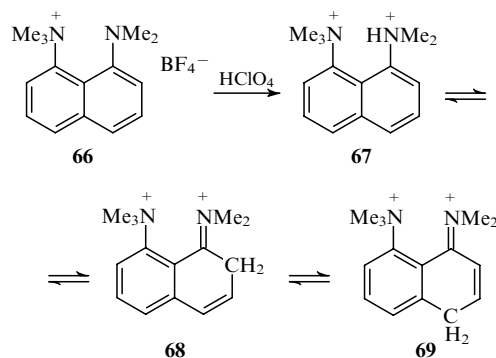
### 1. Основность

Высокая основность, несомненно, является важнейшей характеристикой всех «протонных губок». Анализ влияющих на нее факторов во многом позволяет понять как структурные особенности этих соединений, так и их реакционную способность. Выше были указаны три главные причины, обуславливающие высокую основность «губок» — дестабилизация основания в результате отталкивания неподеленных электронных пар близко расположенных атомов азота, снятие стерического напряжения при переходе к катиону и образование прочной ВВС в катионе. Особенно важную роль исследователи отводят последнему фактору, поэтому прочность и геометрия ВВС в катионах «протонных губок» интенсивно изучают методами ЯМР <sup>1</sup>H, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа (РСА) и др. (см. ниже).<sup>13</sup>

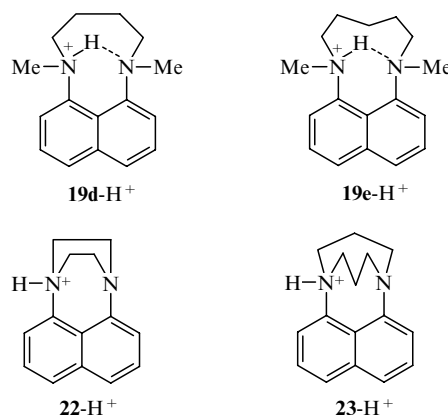
Вклад ВВС в общее увеличение основности «протонной губки» можно приблизительно оценить из значения константы ионизации 2,2'-бис(диметиламино)дифенила (**65**):  $pK_a = 7.9$  (т.е. основность этого соединения почти на три порядка выше, чем у *N,N*-диметиланилина).<sup>35</sup> Поскольку бензольные кольца в молекуле **65** развернуты относительно друг друга на 135°, в нем нет заметного отталкивания неподеленных электронных пар атомов N, как нет и стерического напряжения, вызванного подобным отталкиванием. Таким образом, эти три порядка с достаточной уверенностью можно приписать стабилизирующему действию ВВС в образовавшемся катионе **65-H<sup>+</sup>**. Вероятно, в случае «протонной губки» энергетический вклад ВВС еще выше, поскольку в катионе **6-H<sup>+</sup>** замыкается не семичленный, как в **65-H<sup>+</sup>**, а более устойчивый шестичленный цикл.



Обращает на себя внимание то обстоятельство, что измеренная в воде вторая константа ионизации «протонной губки» ( $pK_a^2 = -9.0$ )<sup>36</sup> намного ниже первой ( $pK_a^1 = 12.1$ ). Неудивительно, что в отличие от 1,8-диаминонафталина, образующего вполне устойчивый кристаллический дигидрохлорид, получить подобные соли «протонной губки» не представляется возможным. Причина заключается в том, что необходимый для следующего протонирования атома N разрыв ВВС энергетически невыгоден даже при действии сильных кислот. Аналогично ведут себя катионы других 1,8-бис(диалкиламино)нафталинов. В то же время *N*-метилированный катион «протонной губки» **66**, в котором отсутствует ВВС, при действии HClO<sub>4</sub> или CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H образует дикатион **67**, частично изомеризующийся в *S*-протонированные формы **68** и **69**.<sup>37, 38</sup>





По этой же причине хелатированные катионы **19d-H<sup>+</sup>** и (**19e-H<sup>+</sup>**) в сходных условиях не протонируются второй раз по атому N, тогда как нехелатированные катионы **22-H<sup>+</sup>** и **23-H<sup>+</sup>** образуют N(1),N(8)-дикатионы.<sup>37</sup>



В табл. 4 и 5 приведены величины  $pK_a$  нафталиновых «протонных губок», как не содержащих дополнительных заместителей в нафталиновом ядре (**6**, **31**, **44–47**), так и с заместителями в орто- (**25**, **26**, **70–73**) и пара-положениях (**48–53**, **74–86**), а также 2,4-дизамещенного (**87**) и полиядерных (**88–93**) соединений. Лишь относительно немногие константы ионизации измерены в воде или в смесях воды с другими растворителями. Большая же часть данных получена для ацетонитрила, и в нескольких случаях — для ДМСО.

**Таблица 4.** Константы ионизации ( $pK_a$ ) нафталиновых «протонных губок» и некоторых их аналогов в водных растворителях.

Соединение	Растворитель <sup>a</sup>	$pK_a$	Ссылки
<b>6</b>	H <sub>2</sub> O	12.3; 12.1	1, 17
<b>6</b>	 -H <sub>2</sub> O (1 : 4)	11.5	17
<b>31</b>	DMSO-H <sub>2</sub> O (3 : 7)	13.0	39
<b>31</b>	 -H <sub>2</sub> O (1 : 4)	12.7	17
<b>15</b>	H <sub>2</sub> O	10.0	40
<b>18a</b>	H <sub>2</sub> O	7.5	23
<b>34</b>	DMSO-H <sub>2</sub> O (3.5 : 6.5)	16.1	41
<b>35</b>	DMSO-H <sub>2</sub> O (3.5 : 6.5)	16.3	41
<b>37</b>	DMSO-H <sub>2</sub> O (3.5 : 6.5)	16.1	23
<b>38</b>	DMSO-H <sub>2</sub> O (3.5 : 6.5)	16.1	23
<b>18b</b>	H <sub>2</sub> O	13.0	23
<b>18c</b>	H <sub>2</sub> O	12.5	23
<b>19a</b>	EtOH-H <sub>2</sub> O (1 : 1)	3.8	42
<b>19b</b>	H <sub>2</sub> O	4.6	40
<b>19c</b>	H <sub>2</sub> O	10.3	40
<b>19d</b>	DMSO-H <sub>2</sub> O (3 : 7)	13.6	40
<b>19e</b>	DMSO-H <sub>2</sub> O (3 : 7)	13.0	40
<b>20</b>	DMSO-H <sub>2</sub> O (3 : 7)	12.9	43

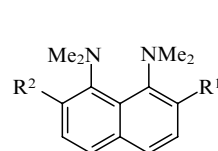
<sup>a</sup> В скобках указано соотношение компонентов (по объему).**Таблица 5.** Константы ионизации ( $pK_a$ ) нафталиновых «протонных губок» в ацетонитриле.

Соединение	$pK_a$ <sup>a</sup>	Ссылки	Соединение	$pK_a$ <sup>a</sup>	Ссылки
<b>6</b>	18.2; 18.5	2, 44	<b>79</b>	8.0 <sup>b</sup>	45
<b>6</b>	7.5 <sup>b</sup>	36	<b>28</b>	9.8 (4.9) <sup>b</sup>	24
<b>31</b>	18.95	25	<b>50</b>	17.4	44
<b>44</b>	18.5	25	<b>51</b>	17.3	44
<b>45</b>	18.7	25	<b>52</b>	16.1	44
<b>46</b>	18.7	25	<b>53</b>	16.4	44
<b>47</b>	18.9	25	<b>80</b>	14.9	44
<b>48</b>	18.3	25	<b>81</b>	12.3	44
<b>49</b>	18.6	25	<b>82</b>	16.8	44
<b>25</b>	17.5	29	<b>83</b>	14.9	44
<b>26</b>	17.6	29	<b>84</b>	14.1	46
<b>70</b>	18.35	44	<b>85</b>	15.3	46
<b>71</b>	18.20	44	<b>86</b>	11.8	46
<b>72</b>	17.8	44	<b>87</b>	15.5	46
<b>73</b>	17.45	44	<b>88</b>	18.6	44
<b>74</b>	17.8	44	<b>89</b>	14.6	44
<b>75</b>	14.45	44	<b>90</b>	18.1 (18.1)	44
<b>76</b>	9.8 <sup>b</sup>	45	<b>91</b>	18.3 (18.3)	44
<b>77</b>	18.35	44	<b>92</b>	18.4 (13.6)	44
<b>78</b>	10.1 <sup>b</sup>	45	<b>93</b>	18.5 (14.5)	44
<b>79</b>	19.15 (7.6)	44			

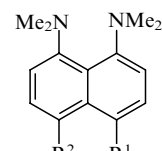
<sup>a</sup> В скобках приведены значения второй константы ионизации,  $pK_a^2$ .<sup>b</sup> Величины  $pK_a$  определены в ДМСО.

Значения  $pK_a$  соединения **6** в ацетонитриле (18.2), воде (12.1, 12.3) и ДМСО (7.5) показывают, что при усилении протоноакцепторных свойств растворителя основность «губки» падает более чем на десять порядков.

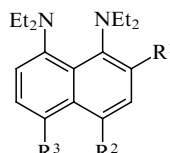
Проведены измерения в газовой фазе основности (ее мерой являются величины сродства к протону) «протонной губки» и других 1,8-диаминонафталинов (табл. 6).<sup>3</sup> Данные

**70–73**

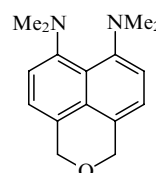
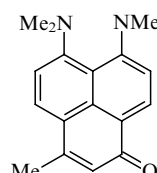
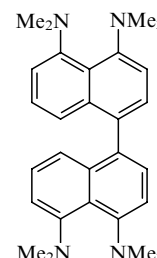
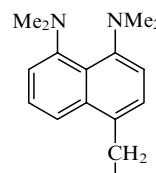
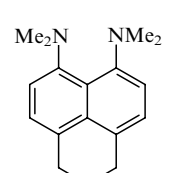
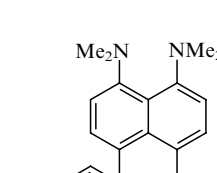
**70:** R<sup>1</sup> = Cl, R<sup>2</sup> = H;  
**71:** R<sup>1</sup> = Br, R<sup>2</sup> = H;  
**72:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Cl;  
**73:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Br.

**74–84**

**74:** R<sup>1</sup> = CH=CH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H;  
**75:** R<sup>1</sup> = CH=C(CN)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H;  
**76:** R<sup>1</sup> = NH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H;  
**77:** R<sup>1</sup> = NHCOMe, R<sup>2</sup> = H;  
**78:** R<sup>1</sup> = NHMe, R<sup>2</sup> = H;  
**79:** R<sup>1</sup> = NMe<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H;  
**80:** R<sup>1</sup> = CHO, R<sup>2</sup> = H;  
**81:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CHO;  
**82:** R<sup>1</sup> = COMe, R<sup>2</sup> = H;  
**83:** R<sup>1</sup> = COCF<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H;  
**84:** R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H.

**85–87**

**85:** R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = H;  
**86:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = NO<sub>2</sub>;  
**87:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>3</sup> = H.

**88****89****90****91****92****93**

для «протонных губок» сопоставлены с аналогичными величинами для метилированных производных анилина и аммиака. Резкий скачок в основности как в газовой фазе, так и в воде наблюдается лишь при переходе от 1-диметиламино-8-метиладельнафталина **5** к 1,8-бис(диметиламино)нафталину **6**. Это свидетельствует о том, что аномально высокую основность «протонной губки» в парах и в воде определяют одни и те же факторы. Интересно, что все 1,8-диаминонафталины в газовой фазе протонируются по атому N, в то время как 1-аминонафталин и 1,3-диаминобензол — по кольцу. Полагают, что устойчивость N-катионов 1,8-диаминонафталинов в парах обусловлена стабилизирующим действием ВВС.

Была исследована<sup>47</sup> зависимость между основностями аминов, включая ряд 1,8-диаминонафталинов в газовой фазе, и энергиями связей σ-осова. Выяснилось, что она имеет линейный характер для оснований, геометрия которых при протонировании существенно не изменяется. В то же время для соединений **3**, **5** и **6** такой корреляции не обнаружено. Высказано предположение, что степень отклонения от линейности для них может служить мерой снятия стерического напряжения при переходе от основания к катиону. Для «протонной губки» **6** эта величина была оценена в

**Таблица 6.** Влияние *N*-метилирования на величины газофазного сродства к протону (*PA*) и изменение свободной энергии ( $\Delta G_0^1$ ) при протонировании последующего основания по сравнению с предыдущим в газовой фазе и воде.<sup>3,47</sup>

Основание	<i>PA</i> , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_0^1$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	
		газовая фаза	вода
<b>1</b>	954.4	—	—
<b>3</b>	982.8	–28.5	–5.9
<b>5</b>	1000.8	–18.0	–4.6
<b>6</b>	1030.1	–29.3	–33.9
PhNH <sub>2</sub>	895.0	—	—
PhNHMe	925.9	–31.0	–1.26
PhNMe <sub>2</sub>	953.5	–27.6	–1.7
NH <sub>3</sub>	866.1	—	—
MeNH <sub>2</sub>	907.9	–4.2	–7.9
Me <sub>2</sub> NH	939.3	–31.4	0
Me <sub>3</sub> N	960.2	–20.9	+4.6

62.8 кДж·моль<sup>-1</sup>, для аминов **3** и **5** — в 37.7 и 33.5 кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно.

Рассмотрим влияние на основность «губок» структурных изменений при атомах N и в кольце. Последовательная замена *N*-метильных групп на этильные приводит к небольшому увеличению основности, и в результате значение *pK<sub>a</sub>* «тетраэтильной губки» **31** на 0.8–1.2 единицы выше, чем ее тетраметильного аналога **6** (см. табл. 4, 5). Более сильные изменения в основности происходят в тех случаях, когда аминные атомы N входят в состав циклов. Так, основность 1,8-дипирролидино- (**15**) и 1,8-диморфолинонафталина (**18**) соответственно на 2.5 и 4.5 порядка ниже, чем «протонной губки» **6** (см. табл. 4). Та же тенденция, хотя и в меньшей степени, проявляется для соединений **25**, **26** (см. табл. 5), в молекулах которых атомы N входят в состав конденсированных циклов. Можно предположить, что их структура не вполне оптимальна для образования достаточно прочной ВВС в катионе, например, из-за трудности расположения осей неподеленных электронных пар атомов N в одной плоскости с кольцом. Подобное явление отмечено для некоторых ненафталиновых «протонных губок». Так, основность обладающего гелиценовой структурой бензо[1,2-*h*:4,3-*h'*]-дихинолина (**11**) на 2.5 порядка ниже,<sup>10</sup> чем у плоского хино[7,8-*h*]хинолина (**10**)<sup>8</sup> (*pK<sub>a</sub>* = 10.3 и 12.8 соответственно).

Как видно из данных табл. 4, в ряду диаминов **19** лишь соединения **19c–e** могут рассматриваться как «протонные губки». Основность же двух первых членов ряда находится на уровне обычных ариламинов. Понятно, что метиленовый и этиленовый мостики в молекулах **19a,b** весьма жестко фиксируют атомы N в такой конфигурации, в которой неподеленные электронные пары в значительной степени приобретают *p*-характер, не испытывая заметного взаимного отталкивания; кроме того, в их катионах невозможно образование похожей аналогичной ВВС. Очевидно, по сходной причине не являются «протонными губками» и мостиковые диамины **22–24**, дающие нехелатированные катионы типа **22-H<sup>+</sup>**, **23-H<sup>+</sup>** (см. выше).

Влияние заместителей в ядре на основность «протонных губок» в общем традиционно (см. табл. 4, 5), за исключением 2,7-диалкоксипроизводных **34**, **35**, **37**, **38**, основность которых на четыре порядка выше, чем у незамещенной «губки» (см. табл. 4), и их соли почти не депротонируются крепкими водными щелочами. Одно время эти соединения считались самыми сильными из известных нейтральных оснований. Полагают, что в молекулах «протонных губок» **34**, **35**, **37**, **38** имеет место так называемый «эффект поддержки», заключающийся в том, что орто-заместители способствуют еще большему сближению неподеленных электронных пар обеих диалкиламиногрупп. Это усиливает

электростатическое отталкивание и, вероятно, стерическое напряжение в молекулах основания. «Эффект поддержки» обнаружен также для 2,7-дихлор- и 2,7-дибром-1,8-бис(диметиламино)нафталинов **72**, **73**.<sup>44, 48</sup>

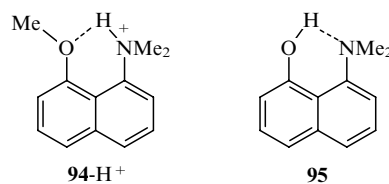
Для бинафтильной (**90**) и бинафтилметановой (**91**) «губок» не удалось разделить первую и вторую константы ионизации.<sup>44</sup> Очевидно, оба основных центра в молекулах этих соединений слабо влияют друг на друга.

Определить экспериментально основность «губок» **29**, **63** и **64** не удалось из-за их плохой растворимости, медленного протонирования и гидролиза иминофосфорановой группировки. Однако с помощью сложных экстраполяций величина *pK<sub>a</sub>* соединения **29** в воде была оценена в 15.6 (т. е. значительно выше основности классических «протонных губок»).<sup>49</sup>

Основность 1,8-бис(диметиламинометил)нафталина **30** (*pK<sub>a</sub>*<sup>1</sup> = 18.3, *pK<sub>a</sub>*<sup>2</sup> = 11.4 в ацетонитриле) находится на уровне, типичном для нафталиновых «губок».<sup>50</sup> Однако то обстоятельство, что это соединение присоединяет два протона, а не один, как классические «протонные губки», свидетельствует о недостаточно прочной ВВС в монокатионе; последнее подтверждается данными спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.

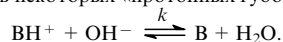
## 2. Механизм и скорость депротонирования катионов

Выше упоминалось, что высокая основность «протонных губок» сочетается с низкими скоростями их протонирования – депротонирования. Константы скорости депротонирования приведены для ряда «губок» в табл. 7, в которой для сравнения представлены также данные для катиона 1-диметиламино-8-метоксинафталина (**94-H<sup>+</sup>**) и 8-диметиламинонафтаола (**95**).



Если скорость депротонирования обычных аммониевых солей лимитируется диффузией ( $k \approx 3 \cdot 10^{10}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>),<sup>51</sup> то в случае катионов «губок» этот процесс протекает намного труднее. Так, для катиона **6-H<sup>+</sup>**  $k = 1.9 \cdot 10^5$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, а для его тетраэтильного аналога **31-H<sup>+</sup>** — еще на порядок ниже. Особенно медленно депротонируются их 2,7-диметоксипроизводные **34-H<sup>+</sup>** и **35-H<sup>+</sup>**, причем в последнем

**Таблица 7.** Константы скорости реакции депротонирования катионов некоторых «протонных губок».



Катион ВН <sup>+</sup>	Растворитель <sup>a</sup>	<i>k</i> , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	Ссылки
<b>6-H<sup>+</sup></b>	H <sub>2</sub> O	$1.9 \cdot 10^5$	17, 52
<b>6-H<sup>+</sup></b>	Диоксан–H <sub>2</sub> O (1 : 4)	$4.6 \cdot 10^5$	17
<b>6-H<sup>+</sup></b>	DMSO–H <sub>2</sub> O (3 : 7)	$6.1 \cdot 10^5$	14
<b>31-H<sup>+</sup></b>	Диоксан–H <sub>2</sub> O (1 : 4)	$1.6 \cdot 10^4$	17
<b>31-H<sup>+</sup></b>	DMSO–H <sub>2</sub> O (3 : 7)	$1.6 \cdot 10^4$	14
<b>34-H<sup>+</sup></b>	DMSO–H <sub>2</sub> O (3 : 2)	$4.4 \cdot 10^2$	41
<b>35-H<sup>+</sup></b>	DMSO–H <sub>2</sub> O (3 : 2)	3.3	41
<b>18a-H<sup>+</sup></b> (см. б)	H <sub>2</sub> O	$1.2 \cdot 10^3$	43, 53
<b>20-H<sup>+</sup></b>	DMSO–H <sub>2</sub> O (3 : 7)	$6.2 \cdot 10^3$	43
<b>94-H<sup>+</sup></b> (см. б)	H <sub>2</sub> O	$0.4 \cdot 10^7$	54
<b>95</b>	DMSO–H <sub>2</sub> O (4 : 1)	$3.0 \cdot 10^6$	54

**Примечание.** Более подробные данные приведены в статьях<sup>23, 40</sup>.

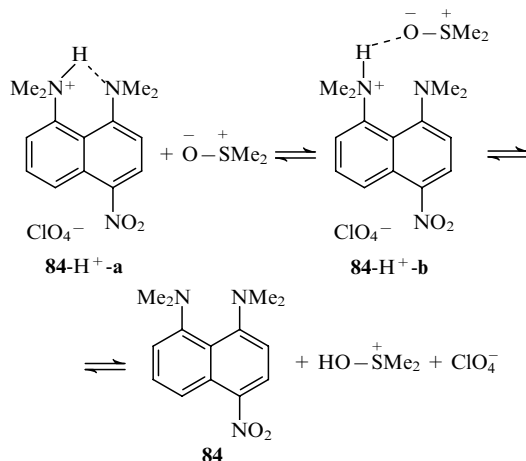
<sup>a</sup> В скобках указано соотношение компонентов (по объему).

<sup>b</sup> В качестве основания использован НРО<sub>4</sub><sup>2-</sup>, а не ОН<sup>-</sup>.

случае за реакцией можно следить даже спектрофотометрически. Примечательно, что ввиду высокой основности соединений **34** и **35** депротонирование их катионов можно наблюдать лишь в щелочных растворах ДМСО.

Полагают, что низкие скорости депротонирования катионов обусловлены главным образом необходимостью разрыва очень прочной ВВС. Вероятно, определенную роль играют и стерические факторы: протон в катионе находится как бы в гидрофобном «кармане», поэтому подход к нему основания (особенно в случае тетраэтильных «губок») должен быть затруднен. Соединения **94-H<sup>+</sup>** и **95** также депротонируются весьма медленно, но все же легче, чем катионы «губок». Из данных табл. 7 можно сделать вывод, что прочность ВВС уменьшается в последовательности **6-H<sup>+</sup>** > **95** > **94-H<sup>+</sup>**.

В литературе широко обсуждается вопрос о механизме депротонирования хелатированных частиц типа катионов «протонных губок». <sup>14</sup> Практически все данные указывают на то, что процесс является двухстадийным: сначала под действием основания происходит разрыв ВВС, после чего протекает депротонирование уже нехелатированного катиона. Очевидно, лимитирующей является первая стадия, поэтому равновесная концентрация нехелатированного катиона в каждый данный момент времени невелика. Однако недавно в нашей лаборатории на примере 1,8-бис(диметиламино)-4-нитронафталина (**84**) впервые удалось наблюдать все три находящиеся в равновесии частицы: оба катиона и депротонированное основание. <sup>55</sup> Оказалось, что в спектре ЯМР <sup>1</sup>H катиона **84-H<sup>+</sup>** в ДМСО-*d*<sub>6</sub> присутствуют пики не только хелатированного катиона **84-H<sup>+</sup>-a**, но также свободного основания **84** и третьей частицы, которая по всем признакам является нехелатированным катионом **84-H<sup>+</sup>-b**. При начальной концентрации растворенного перхлората **84-H<sup>+</sup>**, равной  $5 \cdot 10^{-2}$  моль · л<sup>-1</sup>, отношение **84-H<sup>+</sup>-a** : **84-H<sup>+</sup>-b** : **84** составляет 68 : 19 : 13, т.е. в этих условиях преобладает хелатированный катион. При уменьшении концентрации исходной соли на порядок данное соотношение резко изменяется (26 : 5 : 69) и доминирующей формой становится депротонированное основание. В ацетонитриле катион **84-H<sup>+</sup>-a** не претерпевает заметных изменений. Точно так же катион «протонной губки» **6-H<sup>+</sup>** остается единственной частицей, присутствующей в растворе в ДМСО-*d*<sub>6</sub>.



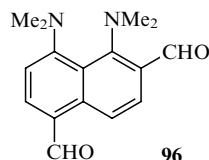
По-видимому, за аномальное поведение катиона **84-H<sup>+</sup>** ответственны главным образом: 1) значительная асимметрия в нем ВВС (протон, как показывают данные РСА и спектры ЯМР <sup>1</sup>H, находится преимущественно у атома N(8)); 2) пониженная (на четыре порядка по сравнению с соединением **6**) основность нитропроизводного **84**; 3) оптимально мягкая основность ДМСО, достаточная для того, чтобы частично разорвать ВВС и далее осуществить депротонирование, и в то же время недостаточная для полного смещения

вправо равновесия между нехелатированным катионом и основанием.

### 3. Молекулярная и кристаллическая структура

#### а. Основания

Важнейшей особенностью оснований «протонных губок» является сильное нарушение плоской структуры молекулы из-за стремления диалкиламиногрупп максимально отойти друг от друга. Так, согласно данным РСА, <sup>56</sup> в молекуле соединения **6** угол C(1)–C(9)–C(8) увеличивается по сравнению с аналогичным углом для нафталина до 125.8°; расстояние C(1)–C(8) возрастает до 2.56 Å (2.45 Å в молекуле нафталина); расстояние N...N довольно велико (2.79 Å) (в случае 1,8-диаминонафталина оно равно 2.72–2.74 Å). <sup>57</sup> Среднюю плоскость нафталиновой системы образуют атомы C(2), C(3), C(9), C(10), C(6), C(7), в то время как фрагменты C(1)C(9)C(10)C(4) и C(8)C(9)C(10)C(5) симметрично скручены относительно центральной связи C(9)–C(10): торсионные углы равны 8.9 и 10.5° соответственно. В результате два бензольных кольца напоминают кресла, приставленные друг к другу так, что спинка одного находится рядом с ножками другого, и наоборот. Вследствие этого атомы C(1) и C(8), а вместе с ними и атомы N отклоняются (последние приблизительно на 0.4 Å) в разные стороны от средней плоскости конденсированной системы (рис. 1, *a*). Метильные группы ориентированы по-разному (рис. 1, *b*): одна пара направлена как бы внутрь кольцевой системы, другая — наружу, причем последняя располагается почти в средней плоскости кольца. Очевидно, оси неподеленных электронных пар атомов N направлены также в противоположные стороны, образуя с осями ароматических *p*-электронов угол в ~40°. На последнее обстоятельство следует обратить особое внимание, поскольку при таких углах сопряжение диметиламиногрупп с  $\pi$ -системой кольца еще весьма значительно.



Аналогичные закономерности с некоторыми вариациями наблюдаются и для других «протонных губок» (табл. 8). Так, для 4-нитропроизводного **84**, а также для 4,5- и 2,5-диформидов **81** и **96** наблюдается тенденция к увеличению расстояния между атомами N диметиламиногрупп. По-видимому, это обусловлено сопряжением последних с  $\pi$ -акцепторными заместителями. Оно должно сопровождаться уплощением связей при аминных атомах N (возра-

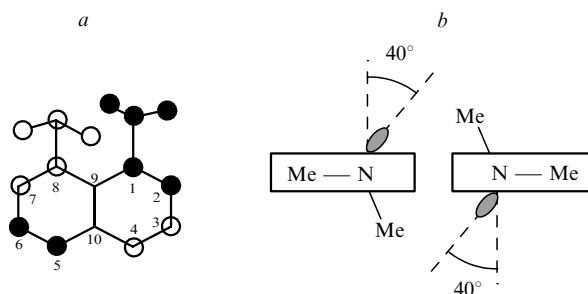


Рис. 1. Структура молекулы «протонной губки» **6**: вид сверху (*a*) и вдоль средней плоскости кольца (*b*) (светлыми и темными кружками показаны атомы, расположенные по разные стороны от средней плоскости).

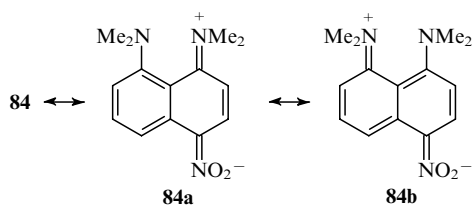


**Таблица 8.** Расстояние между атомами азота,  $r(\text{N}\cdots\text{N})$ , в молекулах некоторых 1,8-диаминонафталинов.

Соединение	$r(\text{N}\cdots\text{N})$ , Å	Ссылки	Соединение	$r(\text{N}\cdots\text{N})$ , Å	Ссылки
<b>1</b>	2.72; 2.74 <sup>a</sup>	57	<b>28</b>	2.75	24
<b>6</b>	2.79	56	<b>34</b>	2.76	60
<b>17</b>	2.89	58	<b>84</b>	2.86	55
<b>18a</b>	2.86	58	<b>81</b>	3.03	61
<b>23</b>	2.89	59	<b>96</b>	2.95	61
<b>61</b>	2.86	31			

<sup>a</sup> Приведены значения  $r$  для двух независимых молекул.

станием вклада структур типа **84a** и **84b**), для чего группам  $\text{NMe}_2$  необходимо большее пространство. В согласии с этим связи  $\text{C}(1)-\text{N}(1)$  и  $\text{C}(8)-\text{N}(2)$  в молекулах **84** (1.37–1.38 Å) и **81**, **96** (1.36 Å) становятся несколько короче, чем в самой «протонной губке» **6** (1.40 Å).

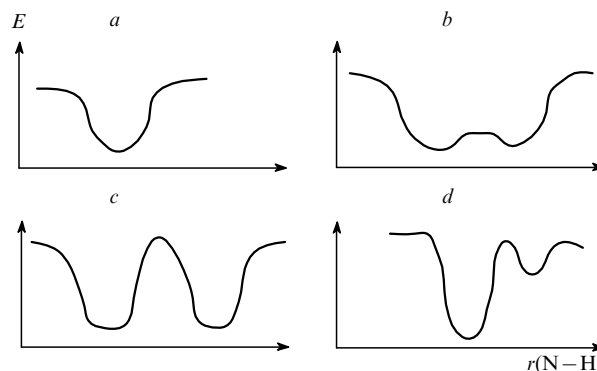


В молекулах соединений **28**, **34** с электронодонорными группами длины связей  $\text{C}(1)-\text{N}(1)$  и  $\text{C}(8)-\text{N}(2)$  остаются теми же, что и в «протонной губке» **6** (1.40 Å). Также мало меняется расстояние  $\text{N}\cdots\text{N}$ , хотя искажения структуры нафталиновой системы становятся больше. Как и следовало ожидать, в «протонных губках» **61**, **17**, **18a**, **23** с более объемистыми или менее гибкими заместителями при аминных атомах N расстояние  $\text{N}\cdots\text{N}$  увеличивается.

Характерной особенностью молекулярной структуры 1,8-бис(диметиламинометил)нафталина **30** является практически плоская геометрия нафталинового кольца.<sup>62</sup>

## 6. Катионы

Проведены обширные рентгеноструктурные исследования солей «протонной губки»  $6\text{-H}^+$  с различными анионами (табл. 9). Все они свидетельствуют о том, что переход от основания к катиону приводит к резким изменениям молекулярной структуры. Вследствие образования водородного мостика диалкиламиногруппы разворачиваются так, что диэдральный угол между ними и плоскостью нафталиновой системы становится близким к  $90^\circ$ . Результатом этого является снятие стерического напряжения, уплотнение нафталинового фрагмента и сильное сближение атомов N: расстояние  $\text{N}\cdots\text{N}$  колеблется в пределах 2.55–2.65 Å, составляя в среднем 2.58 Å. В молекулах большинства солей нафталиновое кольцо практически плоское, в той же плоскости располагаются и оба атома N. Для некоторых солей ( $\text{X}^- = \text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ) все же наблюдается скручивание (не более  $4-5^\circ$ ) плоскостей  $\text{C}(1)\text{C}(9)\text{C}(10)\text{C}(4)$  и  $\text{C}(8)\text{C}(9)\text{C}(10)\text{C}(5)$  вокруг центральной связи  $\text{C}(9)\text{C}(10)$ . В результате молекула приобретает форму пропеллера, а атомы N расходятся по разные стороны от средней плоскости (до 0.25 Å). Эти деформации, однако, значительно меньше наблюдаемых для основания «протонной губки». Расстояния  $\text{C}(1)-\text{N}(1)$  и  $\text{C}(8)-\text{N}(2)$  в катионе  $6\text{-H}^+$  увеличиваются до 1.45 Å, что свидетельствует об отсутствии сопряжения между диметиламиногруппами и ароматической  $\pi$ -системой. Этот вывод подтверждается и другими данными.

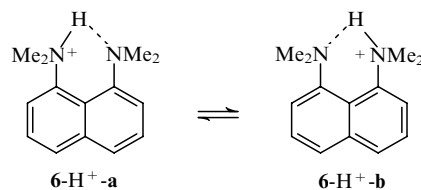
**Рис. 2.** Типы кривых потенциальной энергии для ВВС в катионах «протонных губок».*a–d* — пояснения см. в тексте.

В катионах иминофосфорановых «губок» **29**, **63**, **64**, в отличие от катионов 1,8-бис(диалкиламино)нафталинов, нафталиновое кольцо существенно искажено, но расстояние между атомами N при этом меньше (2.52–2.60 Å).<sup>32,33</sup>

Основное внимание при исследованиях катионов «протонных губок» уделялось симметрии и геометрическим характеристикам водородного мостика. Эти вопросы были всесторонне обсуждены в обзорах<sup>13,86</sup>, поэтому мы ограничимся констатацией основных положений. Теоретически возможны четыре типа кривых потенциальной энергии для системы  $\text{N}\cdots\text{H}-\text{N}$  (рис. 2).

Профиль *a* с одним минимумом соответствует полностью симметричному мостику, тогда как профиль *b* с низким активационным барьером характеризует быстрое таутомерное равновесие двух эквивалентных асимметричных структур. Именно вопрос о том, какой из этих профилей реализуется в катионе «протонной губки»  $6\text{-H}^+$ , обсуждался наиболее подробно.

Теоретические расчеты системы  $[\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{NH}_3]^+$  показали, что при расстоянии между атомами N, равном 2.75 Å, потенциальная кривая имеет два минимума с энергетическим барьером в  $10.9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ; при уменьшении расстояния до  $\sim 2.50 \text{ Å}$  барьер исчезает.<sup>13</sup> С учетом данных табл. 9 эти результаты означают, что для катиона  $6\text{-H}^+$  энергетический профиль должен отвечать типу *b* с невысоким барьером перехода между структурами  $6\text{-H}^+\text{-a}$  и  $6\text{-H}^+\text{-b}$ .



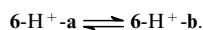
Действительно, в нескольких случаях не только при комнатной, но даже при низкой температуре было зафиксировано, что протон NH находится в плоскости симметрии катиона  $6\text{-H}^+$ , причем длина связи  $\text{N}-\text{H}$  усредняется ( $\sim 1.3 \text{ Å}$ ). В тех же солях (а их большинство), где водородный мостик оказался асимметричным, связь  $\text{N}-\text{H}$  заметно удлинилась по сравнению со стандартным значением ( $\sim 0.9 \text{ Å}$ ). При этом, как показано для соли  $6\text{-H}^+$  с дианионом хлораниловой кислоты, понижение температуры от комнатной до 150 К приводит к укорочению этой связи от 1.14 до 1.07 Å. Косвенно это свидетельствует о том, что удлинение связи  $\text{N}-\text{H}$  обусловлено неупорядоченным положением протона NH, совершающего колебания между атомами N и плоскостью симметрии. Очевидно, на характер этих колебаний, а следовательно, и на геометрию водородного мостика оказывает влияние анион — как посредством создаваемого им электрического поля, так и за счет изменений в кристалли-

**Таблица 9.** Геометрические параметры водородного мостика в молекулах солей «протонной губки»  $6\text{-H}^+ \text{X}^-$ .

$\text{X}^-$	$T, \text{K}$	Расстояние, Å			Угол $\text{N}\cdots\text{H}-\text{N}$ , град	Ссылки
		$\text{N}-\text{H}$	$\text{N}\cdots\text{H}$	$\text{N}\cdots\text{N}$		
$[(\text{hfac})_3\text{Cu}^{2+}]^-$ (см. <sup>a</sup> )	298	1.27	1.49	2.65	145	63, 64
$[(\text{hfac})_3\text{Mg}^{2+}]^-$ (см. <sup>a</sup> )	298	1.25	1.58	2.60	134	63, 64
$\text{Br}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	298	1.30	1.30	2.55	153	65
$\text{BF}_4^-$	298	1.30	1.31	2.56	159	66
$\text{SCN}^-$	298	1.30	1.30	2.57	160	67
$\text{SCN}^-$	188	1.32	1.32	2.58	156	67
Тетразолид $\cdot \text{H}_2\text{O}$	298	1.31	1.31	2.57	157	68
2,4-Динитроимидазолид	298	1.18	1.47	2.61	160	69
1,8-Бис(тозиламидо)-2,4,5,7-тетранитронафталин (моноанион)	298	1.05	1.63	2.61	152	70
1,8-Бис(трифторацетиамидо)-нафталин (моноанион)	298	1.22	1.42	2.59	156	71
$\text{Pic}_2\text{N}^-$ (см. <sup>b</sup> )	298	1.05	1.57	2.57	158	72
$[\text{O}(\text{Ph})\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^-$	298	1.22	1.52	2.58	140	73
$\text{OTeF}_5^-$ (триклинная форма)	167	1.17	1.46	2.57	159	74
$\text{OTeF}_5^-$ (орторомбическая форма)	143	1.37	1.37	2.58	140	75
Скварат (моноанион)	150	1.08	1.55	2.58	157	76
Скварат (дианион) $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100	0.94	1.69	2.57	156	77
То же <sup>c</sup>	100	0.97	1.66	2.59	162	77
$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^- \cdot 2\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$	100	1.11	1.47	2.56	162	78
$\text{C}_6\text{F}_5\text{O}^- \cdot 2\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$	100	1.07	1.56	2.57	154	79
То же <sup>c</sup>	100	0.86	1.84	2.57	141	79
Дианион хлорановой кислоты	298	1.14	1.51	2.59	155	80
	150	1.07	1.59	2.59	152	80
D-Гидротартрат $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100	0.91	1.75	2.61	157	81
То же <sup>c</sup>	100	0.84	1.86	2.61	149	81
3,4-Фурандикарбоксилат (моноанион)	298	1.06	1.62	2.62	155	82
Гемимеллитат (моноанион) $\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	100	0.90	1.72	2.60	164	83
То же <sup>c</sup>	100	0.94	1.72	2.60	155	83
Малеат (моноанион)	298	1.17	1.49	2.61	157	84
1,2-Дихлормалеат (моноанион)	100	1.11	1.61	2.64	153	85

<sup>a</sup> hfac — гексафторацетонат. <sup>b</sup> Pic — пикрил. <sup>c</sup> Приведены данные для двух независимых молекул, выявленных разностным фурье-синтезом.

ческой решетке. В двух случаях (соли  $6\text{-H}^+$  с гидроскварат- и скварат-анионами) зафиксировано образование слабой бифуркатной водородной связи с участием аниона и протона NH. Таким образом, в настоящее время большинство исследователей при обсуждении структуры катиона  $6\text{-H}^+$  склоняется к признанию быстрой таутомерии

**Таблица 10.** Геометрические параметры водородного мостика в катионах некоторых «протонных губок» при 298 K.

Катион	Анион	Расстояние, Å			Угол $\text{N}\cdots\text{H}-\text{N}$ , град	Ссылки
		$\text{N}\cdots\text{N}$	$\text{N}-\text{H}$	$\text{H}\cdots\text{N}$		
$84\text{-H}^+$	$\text{ClO}_4^-$	2.57	0.99	1.64	153	55
$28\text{-(}2\text{H}^+)\text{}$	$2\text{Br}^-$	2.57	1.22	1.39	158	24
$29\text{-H}^+$	$\text{Br}^-$	2.58	0.85	1.78	159	32
$63\text{-H}^+$	$\text{Br}^-$	2.52	1.20	1.38	154	33
$30\text{-H}^+$	$\text{NO}_3^-$	2.64	1.28	1.39	164	34
$30\text{-H}^+$	$\text{NO}_3^-$	2.63 <sup>a</sup>	0.83 <sup>a</sup>	1.83 <sup>a</sup>	161 <sup>a</sup>	88
$30\text{-H}^+$	$\text{NO}_3^-$	2.63 <sup>a</sup>	1.04 <sup>a</sup>	1.61 <sup>a</sup>	165 <sup>a</sup>	88
$30\text{-H}^+$	$\text{PicO}^-$	2.72	1.07	1.68	162	89
$30\text{-H}^+$	$\text{ClO}_4^-$	2.68	1.18	1.51	167	90

<sup>a</sup> Приведены значения, найденные при 100 K.

Асимметричный водородный мостик был зафиксирован в кристаллах дикатиона «двойной губки»  $28\text{-(}2\text{H}^+)\text{}$ , а также для катионов бисиминофосфорана **29** и соединения **30** (табл. 10). Возможно, им соответствует профиль энергетической кривой типа *c* на рис. 2. В катионах несимметричных оснований, например  $84\text{-H}^+$  или  $63\text{-H}^+$ , протон, как и следовало ожидать, находится практически полностью на более основном атоме N — на N(8) и на иминном азоте соответственно (кривая типа *d* на рис. 2).

В заключение отметим, что в катионах всех «протонных губок» водородный мостик является нелинейным, и угол  $\text{N}\cdots\text{H}-\text{N}$ , за отдельными исключениями, находится в пределах  $150-160^\circ$ . Считающийся более точным по сравнению с РСА нейтронографический метод определения молекулярной структуры, как было показано для соли  $6\text{-H}^+$  с анионом дихлормалеиновой кислоты, дает в принципе те же результаты.<sup>85,87</sup>

#### 4. Спектры ЯМР

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  «протонных губок» и их катионов исследованы как для растворов, так и для соединений в твердом виде. Метод спектроскопии ЯМР использовали для выяснения структурных характеристик и  $\pi$ -электронного распределения, а также для изучения легкости протонного обмена между катионами и основаниями.

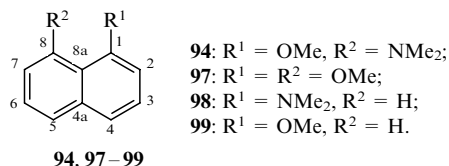
Таблица 11. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  1,8-бис(диметиламино)нафталина **6** и его катионов  $6\text{-H}^+$ .<sup>91</sup>

Соединение <sup>a</sup>	Растворитель	$\delta$ , м. д.					$J$ , Гц			
		H(2), H(7)	H(3), H(6)	H(4), H(5)	$\text{CH}_3$	(NHN) <sup>+</sup>	$J_{\text{H}(2)-\text{H}(3)}$	$J_{\text{H}(3)-\text{H}(4)}$	$J_{\text{H}(2)-\text{H}(4)}$	$J_{\text{NH}-\text{CH}_3}$
<b>6</b>	$\text{CDCl}_3$ <sup>92</sup>	6.96	7.33	7.39	2.82	—	7.3	8.2	1.5	—
<b>6</b>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	6.92	7.27	7.32	2.77	—	7.2	8.1	1.5	—
<b>6</b>	$\text{CCl}_4$ <sup>1</sup>	6.76	7.09	7.18	2.71	—	7.6	7.9	1.2	—
<b>6</b>	$\text{CD}_3\text{CN}$	6.90	7.23	7.30	2.70	—	7.2	8.1	1.5	—
<b>6</b>	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	6.91	7.24	7.30	2.73	—	7.2	8.1	1.5	—
$6\text{-H}^+$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ <sup>1</sup>	8.04	7.71	7.83	3.21	19.51	8.3	7.6	0.9	2.0
$6\text{-H}^+\text{Cl}^-$	$\text{CD}_3\text{CN}$	8.00	7.70	8.04	3.20	18.58	7.5	8.4	0.9	2.7
$6\text{-H}^+\text{Br}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CD}_3\text{CN}$	7.96	7.71	8.05	3.17	18.66	7.8	8.4	0.9	2.7
$6\text{-H}^+\text{NO}_3^-$	$\text{CD}_3\text{CN}$	7.94	7.70	8.04	3.14	18.92	7.8	8.4	0.9	2.7
$6\text{-H}^+\text{BF}_4^-$	$\text{CD}_3\text{CN}$	7.92	7.71	8.05	3.12	18.67	7.5	8.4	0.9	2.7
$6\text{-H}^+\text{ClO}_4^-$	$\text{CD}_3\text{CN}$	7.91	7.70	8.05	3.11	18.66	7.8	8.4	1.2	2.7
$6\text{-H}^+\text{ClO}_4^-$	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	7.98	7.75	8.08	3.25	19.08	7.8	8.4	0.9	2.7
$6\text{-H}^+\text{ClO}_4^-$	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ <sup>93</sup>	8.08	7.73	8.09	3.12	18.33	7.7	8.2	1.1	2.6

<sup>a</sup> Измерены также спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (в  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) солей «протонной губки» со следующими анионами:  $\text{I}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{Ph}_2\text{B}^-$ .<sup>94</sup> Величины химических сдвигов в них очень близки к приведенным выше значениям.

### а. Основания

Как и следовало ожидать, сигналы всех ароматических протонов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **6** (табл. 11) находятся в более сильном поле по сравнению с сигналами нафталина ( $\delta$  7.46 и 7.81 м. д. для  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонов соответственно). Наибольший экранирующий эффект испытывают протоны в положениях 2 и 7, затем идут H(3)(H(6)) и H(4)(H(5)), причем различие в химических сдвигах между мета- и пара-протонами весьма мало.



**94, 97–99**

Если допустить, что степень экранирования протонов пропорциональна  $+M$ -эффекту заместителей, то можно прийти к выводу, что электронодонорная способность групп  $\text{NMe}_2$  в молекуле **6** несколько ниже, чем у пери-заместителей в 1-диметиламино-8-метокси- (**94**) и 1,8-диметоксинафталинах (**97**) (табл. 12). Даже в молекуле 1-метоксинафталина (**99**) донорный эффект заместителя, по-видимому, сильнее, чем в 1-диметиламинонафталине (**98**). Этот вывод подтверждается и данными спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  (табл. 13). Поскольку в молекулах производных бензола экранирующий эффект  $\text{NMe}_2$ - и  $\text{MeO}$ -групп противоположен и соответствует  $\sigma$ -константам Гаммета, логично заключить, что пониженная электронодонорная способность групп  $\text{NMe}_2$  в 1-диметиламино- и 1,8-бис(диметиламино)нафталинах — результат их значительной некопланарности с ядром, вызванной пери-взаимодействиями. В связи с этим обращает на себя внимание меньший химический сдвиг  $N$ -метильных групп

(2.8 м. д.) в «протонной губке» по сравнению с 1-диметиламинонафталином (3.0 м. д.), свидетельствующий об увеличении вклада  $s$ -компоненты в  $n$ -орбиталь аминного атома N.

Влияние заместителей в ядре на параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  продемонстрировано в табл. 14. Как видно, орто-заместители ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ) и  $-M$ -заместители в положении 4 ( $\text{CHO}$ ,  $\text{COCF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ) вызывают смещение сигналов  $N$ -метильных групп в слабое поле (на  $\sim 0.2$  м. д.). Кроме того,  $-M$ -заместители оказывают сильный дезэкранирующий эффект на протон H(5) (в меньшей степени на H(3)). Это сопровождается уменьшением КССВ  $J_{\text{H}(5)-\text{H}(7)}$  и заметным возрастанием  $J_{\text{H}(2)-\text{H}(3)}$  (очевидно, из-за увеличения вклада структур типа **84a,b**).

К весьма неожиданному выводу привели последние измерения спектров ЯМР  $^1\text{H}$  MAS и  $^{13}\text{C}$  твердого образца «протонной губки» **6**,<sup>96</sup> выявившие сильную асимметрию молекулы. Оказалось, что все четыре  $\text{Me}$ -группы, так же как и десять кольцевых атомов C, проявляются в виде различных сигналов, т. е. являются неравноценными (табл. 13). Это было объяснено наличием электростатических взаимодействий соседних молекул в кристаллической решетке, на основании чего частично пересмотрена интерпретация известных<sup>56</sup> результатов рентгеноструктурного исследования «протонной губки».

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  использовали при изучении легкости протонного обмена между основаниями «протонной губки» **6** и ее тетраэдрильного аналога **31** и соответствующими катионами.<sup>97</sup> Описаны также спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  соединения **30**.<sup>34,98</sup>

### б. Катионы

При переходе от основания **6** к катиону  $6\text{-H}^+$  наблюдается смещение сигналов всех протонов в слабое поле на  $+1.1$ ,

Таблица 12. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (в  $\text{CDCl}_3$ ) некоторых близких аналогов «протонной губки».<sup>92</sup>

Соединение	$\delta$ , м. д.							
	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	H(7)	H(8)	$\text{CH}_3$
<b>94</b>	6.89	7.45	7.38	7.38	7.45	7.02	—	4.01 (MeO); 2.87 ( $\text{NMe}_2$ )
<b>97</b>	6.86	7.36	7.40	7.40	7.36	6.86	—	3.99
<b>98</b>	7.18	7.50	7.60	7.60	7.60	7.94	8.38	3.00
<b>99</b>	6.88	7.47	7.56	7.56	7.56	7.90	8.40	4.06

Таблица 13. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  «протонной губки» и некоторых ее близких аналогов.

Соединение	Растворитель	$\delta$ , м. д.											Ссылки
		C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(8a)	C(4a)	$\text{CH}_3$	
<b>6</b>	$\text{CDCl}_3$	150.70	112.70	125.40	121.70	121.70	125.40	112.70	150.70	120.60	137.80	44.40	92
<b>6</b>	$\text{CDCl}_3$	151.26	113.47	126.02	122.49	122.49	126.02	113.47	151.26	121.37	138.66	—	95
<b>6</b>	$\text{CD}_3\text{CN}$	151.33	113.57	126.30	122.28	122.28	126.30	113.57	151.33	121.13	138.58	44.68	91
<b>6</b>	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	152.03	113.92	126.78	122.65	122.65	126.78	113.92	152.03	121.65	139.12	44.99	91
<b>6</b>	см. <sup>a</sup>	119.80	112.10	124.60	120.90	122.10	123.90	113.30	121.80	149.70	136.50	41.0; 41.8 44.2; 45.1	96
<b>1</b>	$\text{CDCl}_3$	144.20	111.30	126.00	119.40	119.40	126.00	111.30	144.20	116.80	136.70	—	57
<b>94</b>	$\text{CDCl}_3$	156.10	106.40	126.00	122.00	121.60	125.60	113.30	150.70	120.30	137.60	56.3; 45.6	92
<b>97</b>	$\text{CDCl}_3$	157.10	106.30	126.30	120.80	120.80	126.30	106.30	157.10	117.60	137.40	56.40	92
<b>6-H<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	$\text{CD}_3\text{CN}$	145.12	122.36	127.86	130.04	130.04	127.86	122.36	145.12	120.02	136.19	46.73	91
<b>6-H<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	см. <sup>a</sup>	117.40	120.70	128.30	126.50	126.50	128.30	120.70	117.40	143.40	134.80	43.6; 46.4	96

<sup>a</sup> Спектр получен для соединения в твердом виде.Таблица 14. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (в  $\text{CDCl}_3$ ) ряда замещенных производных «протонной губки» (300 МГц, 298 К).

Соединение	$\delta$ , м. д.								$J$ , Гц					Ссылки
	1-NMe <sub>2</sub>	8-NMe <sub>2</sub>	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	H(7)	$J_{\text{H}(2)-\text{H}(3)}$	$J_{\text{H}(3)-\text{H}(4)}$	$J_{\text{H}(5)-\text{H}(6)}$	$J_{\text{H}(6)-\text{H}(7)}$	$J_{\text{H}(5)-\text{H}(7)}$	
<b>70</b>	3.03	2.78	—	7.32	7.39	7.37	7.29	7.05	—	8.71	7.91	7.62	1.33	28
<b>71</b>	3.02	2.75	—	7.30	7.51	7.37	7.30	7.07	—	8.71	7.99	7.39	1.39	93
<b>72</b>	2.98	2.98	—	7.33	7.45	7.45	7.33	—	—	8.71	8.71	—	—	28
<b>73</b>	2.96	2.96	—	7.35	7.51	7.51	7.35	—	—	8.70	8.70	—	—	93
<b>50</b>	2.78	2.80	6.80	7.38	—	7.80	7.41	6.98	8.21	—	8.35	7.62	1.03	28
<b>51</b>	2.82	2.84	6.79	7.63	—	7.84	7.45	7.02	8.20	—	8.20	7.61	1.17	27
<b>52</b>	2.76	2.76	6.74	7.37	—	—	7.37	6.74	8.28	—	—	8.28	—	28
<b>53<sup>a</sup></b>	2.74	2.74	6.62	7.60	—	—	7.60	6.62	8.35	—	—	8.35	—	27
<b>74<sup>b</sup></b>	2.82	2.80	6.98	7.51	—	7.64	7.35	6.98	7.98	—	8.20	8.20	< 1.0	109
<b>79</b>	2.79	2.79	6.86	6.97	—	7.85	7.30	6.90	8.13	—	8.35	7.62	1.02	45
<b>80</b>	2.97	2.78	6.84	7.72	—	8.89	7.48	6.97	8.20	—	8.21	7.62	0.88	131
<b>83<sup>c</sup></b>	3.00	2.72	6.84	7.90	—	8.64	7.45	6.94	9.08	—	8.43	7.77	0.88	110
<b>84</b>	2.99	2.78	6.70	8.30	—	8.43	7.49	6.95	9.08	—	8.49	7.62	0.88	55

<sup>a</sup> При  $-55^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup> В ацетоне- $\text{d}_6$ . <sup>c</sup> В  $\text{DMSO-d}_6$ .

+0.4, +0.7 и +0.3 м. д. для H(2)(H(7)), H(3)(H(6)), H(4)(H(5)) и  $\text{CH}_3$  соответственно. Логично ожидать, что в самом слабом поле должны находиться сигналы орто-протонов катиона, однако это не всегда так (см. табл. 11). Например, в растворе перхлората **6-H<sup>+</sup>** в  $\text{DMSO-d}_6$  сигналы орто- и пара-протонов накладываются друг на друга, но в  $\text{CD}_3\text{CN}$  и  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  в более слабом поле наблюдается дублет дублетов протонов H(4)(H(5)). Различить сигналы протонов обоих типов позволяют большие величины орто-констант  $J_{\text{H}(3)-\text{H}(4)}$  и  $J_{\text{H}(5)-\text{H}(6)}$  по сравнению с  $J_{\text{H}(2)-\text{H}(3)}$  и  $J_{\text{H}(6)-\text{H}(7)}$ . Природа аниона в солях «протонных губок» почти не влияет на их спектры ЯМР (см. табл. 11).

И все же важнейшей особенностью спектров ЯМР  $^1\text{H}$  катионов «протонных губок» является необычно большой химический сдвиг протона NH ( $\delta$  18–20 м.д.), свидетельствующий о сильном хелатировании. Для катионов симметричных «протонных губок», включая **6-H<sup>+</sup>**, сигнал NH в спектрах высокого разрешения имеет 13 линий за счет спин-спинового взаимодействия с протонами Me-групп. Сигнал последних расщепляется в дублет интенсивностью в 12 протонных единиц с КССВ  $\sim 2.5$  Гц. Таким образом, методом спектроскопии ЯМР для подобных катионов при комнатной температуре зафиксирована симметричная ВВС, что, вероятно, отражает быстрые в шкале времени ЯМР перемещения протона NH относительно плоскости симметрии.

Аналогичная картина наблюдается в спектрах симметричных иминофосфорановых «губок» **29** и **64**.<sup>32,49</sup> Хотя в кристаллах их катионов водородный мостик, как уже отмечалось, асимметричен, в растворе, согласно данным спектроскопии ЯМР, две таутомерные формы находятся в быстром равновесии, и протон NH в равной степени принадлежит обоим атомам азота.

В несимметрично замещенных катионах диметиламино-группы уже неравноценны, и им соответствуют два дублета с различными КССВ (табл. 15). Соотношение последних предложено использовать для оценки степени асимметрии ВВС в данном катионе.<sup>93</sup> Самым асимметричным является водородный мостик в катионах 2-галоген-1,8-бис(диметиламино)нафталина **70-H<sup>+</sup>** и **71-H<sup>+</sup>**: в  $\text{DMSO-d}_6$  протон NH более чем на 80% принадлежит атому N(8). Весьма велика асимметрия ВВС в катионах 4-амино- и 4-метиламинопроизводных **76-H<sup>+</sup>** и **78-H<sup>+</sup>** (протон NH располагается ближе к атому N(1)); несколько ниже — в катионах с *m*-заместителями в положении 4 (**80-H<sup>+</sup>**, **82-H<sup>+</sup>**–**84-H<sup>+</sup>**, **100-H<sup>+</sup>**). Наименее асимметрична ВВС в 4-винил- (**74-H<sup>+</sup>**), 4-ацетида- (**77-H<sup>+</sup>**) и 4-галогенпроизводных **50-H<sup>+</sup>**, **51-H<sup>+</sup>**. Установлено, что переход от  $\text{DMSO-d}_6$  к менее протонакцепторному растворителю — ацетонитрилу — способствует симметризации водородного мостика, осо-

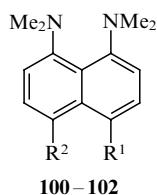
Таблица 15. Параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  групп, участвующих в образовании водородного мостика в катионах «протонных губок». <sup>93</sup>

Катион	Растворитель	$\delta$ , м. д.			$J$ , Гц		Локализация протона, % <sup>a</sup>	
		1-NMe <sub>2</sub>	8-NMe <sub>2</sub>	NH <sup>+</sup>	$J_{\text{NH}-1-\text{NMe}_2}$	$J_{\text{NH}-8-\text{NMe}_2}$	1-NMe <sub>2</sub>	8-NMe <sub>2</sub>
6-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.12	3.12	18.33	2.63	2.63	50	50
6-H <sup>+</sup>	CD <sub>3</sub> CN	3.11	3.11	18.69	2.64	2.64	50	50
70-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.18	3.32	18.02	0.77	4.06	16	84
70-H <sup>+</sup>	CD <sub>3</sub> CN	3.25	3.27	18.80	1.54	3.84	29	71
71-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.21	3.33	18.09	< 1	4.06	16	84
71-H <sup>+</sup>	CD <sub>3</sub> CN	3.27	3.26	18.87	1.65	3.84	30	70
72-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.37	3.37	19.91	2.41	2.41	50	50
73-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.40	3.40	20.09	2.41	2.41	50	50
73-H <sup>+</sup>	CD <sub>3</sub> CN	3.41	3.41	20.33	2.64	2.64	50	50
50-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.11	3.14	18.52	2.42	2.64	48	52
51-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.11	3.14	18.56	2.31	2.53	48	52
52-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.10	3.10	19.14	2.52	2.52	50	50
53-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.10	3.10	19.12	2.41	2.41	50	50
74-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.12	3.12	18.64	2.30	2.30	~ 50	~ 50
76-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.09	2.99	18.26	3.23	1.21	73	27
76-H <sup>+</sup>	CD <sub>3</sub> CN	3.10	3.02	18.64	3.41	1.87	65	35
77-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.12	3.11	18.55	2.86	2.24	56	44
77-H <sup>+</sup>	CD <sub>3</sub> CN	3.12	3.11	18.90	2.75	2.63	51	49
78-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.11	2.98	18.31	3.40	1.21	74	26
79-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.11	3.06	18.48	2.86	2.20	57	43
79-H <sup>+</sup>	CD <sub>3</sub> CN	3.10	3.07	18.84	2.97	2.31	56	44
80-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.10	3.21	18.43	1.75	3.08	36	64
80-H <sup>+</sup>	CD <sub>3</sub> CN	3.10	3.20	18.75	1.98	3.30	38	62
82-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.10	3.17	18.58	1.97	2.86	41	59
83-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.09	3.23	18.35	1.44	3.15	31	69
83-H <sup>+</sup>	CD <sub>3</sub> CN	3.10	3.22	18.67	1.86	3.41	35	65
84-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.17	3.28	18.50	1.72	3.19	35	65
84-H <sup>+</sup>	CD <sub>3</sub> CN	3.08	3.19	18.72	2.13	3.36	39	61
100-H <sup>+</sup>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.09	3.21	18.15	1.88	2.97	39	61

<sup>a</sup> Индексы локализации протона (PL) на каждой из диметиламиногрупп рассчитывались по уравнению

$$\text{PL} = [J_{\text{NH}-1(8)-\text{NMe}_2} / (J_{\text{NH}-1-\text{NMe}_2} + J_{\text{NH}-8-\text{NMe}_2})] \cdot 100\%.$$

бенно значительной в случае 2-галоген- и 4-амино-1,8-бис(диметиламино)нафталинов.



- 100: R<sup>1</sup> = CN, R<sup>2</sup> = H;  
 101: R<sup>1</sup> = PhCO, R<sup>2</sup> = H;  
 102: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = PhCO.

В ряду однотипных соединений нет какой-либо явной зависимости между прочностью ВВС и химическим сдвигом протона NH. Достаточно сравнить катион 6-H<sup>+</sup> и его 4-нитропроизводное 84-H<sup>+</sup>. Хотя в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  катиона 84-H<sup>+</sup> сигнал протона NH смещен в слабое поле на 0.4 м. д. относительно аналогичного сигнала в спектре «протонной губки» 6-H<sup>+</sup>, водородный мостик в нем частично разрывается под действием ДМСО и других диполярных растворителей (см. разд. IV.2), тогда как для катиона 6-H<sup>+</sup> не наблюдалось никаких признаков его разрыва. По-видимому, прочность ВВС определяется главным образом основностью соответствующей «протонной губки», тогда как величина  $\delta_{\text{NH}}$  — расстоянием между атомами N и степенью «выдавливания» протона NH из плоскости кольца, в результате чего он испытывает воздействие диамагнитной составляющей магнитного поля, создаваемого кольцевым током нафталиновой  $\pi$ -системы. В пользу последнего косвенно свидетельствуют особенно большие химические сдвиги протона NH (~20.0 м.д.) в спектрах катионов 2,7-дигалогенпроизводных «протонной губки». Маловероятно, что в этих

соединениях протон NH располагается в плоскости кольца. Скорее всего, из-за сближения атомов N, подталкиваемых галогенами, он выходит из плоскости и подвергается заметному дезэкранированию, как и в катионе 11-H<sup>+</sup> ( $\delta_{\text{NH}}$  24.0 м.д.).<sup>10</sup> В целом факторы, влияющие на величину химического сдвига протона NH в спектрах катионов «протонных губок», изучены еще недостаточно. Например, неясны причины, по которым сигналы протона NH катионов 25-H<sup>+</sup> (16.56 м.д.), 26-H<sup>+</sup> (14.90 м.д.),<sup>29</sup> 29-H<sup>+</sup>, 64-H<sup>+</sup> (~16.5 м.д.)<sup>32,49</sup> и 30-H<sup>+</sup> (~15.8 м.д.)<sup>34</sup> находятся в существенно более сильном поле, чем аналогичные сигналы NH катионов 1,8-бис(диалкиламино)нафталинов.

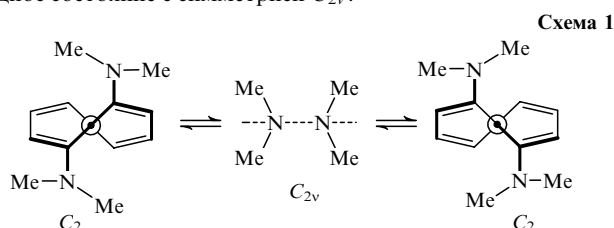
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  катиона 6-H<sup>+</sup> (анионы — тетразолид,<sup>99</sup> 1-метилтетразол-5-тиолят, гидроскварат<sup>100</sup>) измерены для растворов в ацетонитриле и для соединений в твердом виде. Как и следовало ожидать, более чувствительны к солеобразованию сигналы ядер C(2) и C(4) — они смещаются на 4–5 м.д. в сторону слабого поля. Однако наибольшие изменения химических сдвигов при переходе от основания к катиону (на 6 м.д. в случае растворов в MeCN и на 10 м.д. для твердых веществ) наблюдаются в спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$ . Метод спектроскопии ЯМР  $^{15}\text{N}$  и признан наиболее подходящим для изучения структуры катионов в растворе и в кристаллическом состоянии. Последние измерения спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  твердых образцов роданида и тетрафторбората 6-H<sup>+</sup> выявили два типа N-метильных групп, предположительно располагающихся вблизи плоскости кольца и более удаленных от нее. В то же время признаков асимметрии самого нафталинового кольца катиона 6-H<sup>+</sup>, в отличие от основания, не обнаружено.<sup>96</sup>

Исследованы спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  (см.<sup>49</sup>) и  $^{31}\text{P}$  MAS<sup>101</sup> катионов иминофосфорановых «протонных губок» **29**, **63**, **64**, а также спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  солей  $30\text{-H}^+$ .<sup>98</sup>

### в. Спектры ЯМР и молекулярная динамика

Большинство нафталиновых «протонных губок» — стерически напряженные соединения, поэтому многие из них существуют в различных конформациях, обусловленных затрудненным вращением диалкиламиногрупп вокруг связей  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}$ , искажениями формы кольца, инверсией атомов N и др. Спектроскопия ЯМР является удобным методом для наблюдения за соответствующими переходами. Иногда динамические процессы проявляются уже при комнатной температуре в виде уширения (зачастую сильного) пиков  $N$ -алкильных групп и ароматических протонов.

Хотя спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  «протонной губки» **6** в растворе при комнатной температуре демонстрируют эквивалентность всех четырех  $N$ -метильных групп, показано, что это — результат быстрых обратимых переходов, усредняющих в шкале времени ЯМР соответствующие конформации.<sup>26</sup> Оказалось, что синглет Me-групп в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **6** в дифтордихлорметане при охлаждении до  $-120^\circ\text{C}$  расщепляется в дублет. Свободная энергия активации ( $\Delta G^\ddagger$ ) конформационного перехода оценена в  $31.4 \pm 0.8$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Высказано предположение, что процесс интерконверсии метильных групп (схема 1) имеет «нарцисстический» характер и протекает через плоское переходное состояние с симметрией  $\text{C}_{2v}$ .



Для стерически более затрудненного 1-бензилметиламино-8-диметиламинонафталина превращение синглета группы  $\text{NMe}_2$  в дублет происходит при  $-38^\circ\text{C}$ , одновременно синглет метиленовой группы расщепляется в квартет. В этом случае  $\Delta G^\ddagger = 57.3 \pm 1.7$  кДж·моль<sup>-1</sup>.<sup>26</sup> Похожие динамические процессы наблюдались в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **62**,<sup>31</sup> **53**<sup>27</sup> и **90**.<sup>102</sup>

### 5. Спектры ядерного квадрупольного резонанса

В отличие от первоначальной интерпретации спектра ЯКР  $^{14}\text{N}$  с кросс-релаксацией основания **6**,<sup>103</sup> в результате недавних измерений было обнаружено присутствие в нем не двух, а четырех резонансных пиков от двух атомов N.<sup>104</sup> Это однозначно свидетельствует об их неэквивалентности и, таким образом, согласуется с данными спектроскопии ЯМР об асимметрии молекулы «протонной губки» в кристаллах.

### 6. Электронные рентгеновские спектры

По мнению авторов работы<sup>105</sup>, ни спектроскопия ЯМР, ни РСА не позволяют однозначно ответить на вопрос о том, симметрична или нет ВВС в катионе «протонной губки». Для этого необходимы более «быстрые» методы, например электронная рентгеновская спектроскопия (ЭРС), когда процесс ионизации электронов остова занимает  $\sim 10^{-16}$  с, и поэтому неэквивалентные атомы различимы даже при быстром равновесии. Полученный для соли  $6\text{-H}^+\text{BF}_4^-$  электронный рентгеновский спектр в области энергий  $\text{N}1s$  выявил два максимума одинаковой высоты, указывающих на то, что атомы N в катионе  $6\text{-H}^+$  неэквивалентны. Однако величина расщепления двух пиков была относительно небольшой.

Последнее обстоятельство указывает на то, что водородный мостик в катионе  $6\text{-H}^+$  все же недалеко от симметрии. Проведены также ЭРС-исследования ряда других солей «протонной губки».<sup>106, 107</sup>

### 7. Электронные спектры поглощения, окраска, сольватохромия

Пожалуй, особенно ценную информацию об электронном взаимодействии диалкиламиногрупп и нафталиновой  $\pi$ -системы в «протонных губках» дают УФ-спектры. Длинноволновая полоса поглощения в УФ-спектрах 1,8-диаминонафталина и его  $N$ -алкилпроизводных, включая соединение **6**, находится в области 340–350 нм (табл. 16). Как и в случае других ариламинов, ее приписывают переносу электронной плотности с  $n$ -орбитали атомов N на  $\pi$ -разрыхляющую орбиталь нафталиновой системы ( $p-\pi^*$ -переход). Интенсивность этой полосы сильно зависит от стерических факторов, влияющих на угол поворота аминогруппы вокруг связи  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}$ . Мы использовали данное обстоятельство<sup>2</sup> для оценки диэдрального угла ( $\varphi$ ) между плоскостью, проходящей через связь  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}$  перпендикулярно ароматической системе, и плоскостью, проходящей через ту же связь и ось симметрии неподеленной электронной пары атома N. Угол  $\varphi$  находили из известного соотношения  $\varepsilon/\varepsilon_0 = \cos^2\varphi$ , где  $\varepsilon$  — коэффициент экстинкции в максимуме поглощения исследуемого амина,  $\varepsilon_0$  — то же для плоской модели, в которой  $\varphi = 0$ , т. е. сопряжение максимально. В качестве такой модели был выбран 1,3-диметил-2,3-дигидроперимидин (**19a**), длинноволновая полоса поглощения которого, действительно, имеет максимальную интенсивность. Полученные значения  $\varphi$  приведены в табл. 17. Для «протонной губки» **6**  $\varphi = 35^\circ$ , что хорошо совпадает с данными РСА ( $\varphi = 40^\circ$ )<sup>56</sup> и другими оценками.<sup>1</sup> Не слишком большая величина угла  $\varphi$  свидетельствует о возможности значительного сопряжения диметиламиногрупп с нафталиновой системой в молекуле основания **6**, что подтверждается его физико-химическими свойствами и реакционной способностью.

Особенно заметен  $\pi$ -донорный эффект диметиламиногрупп в молекулах производных «протонной губки», содержащих —M-заместители в положении 4. В отличие от бесцветного соединения **6**, эти вещества в зависимости от электроноакцепторной способности заместителя окрашены в различные цвета — от желтого до фиолетового (табл. 17). Обусловленная прямым полярным сопряжением длинноволновая полоса поглощения, как и следовало ожидать, весьма чувствительна к полярности растворителя. Так, в случае 4-нитропроизводного **84** величины  $\lambda_{\text{max}}$  в гексане, бензоле, метаноле и ДМСО равны 411, 444, 463 и 484 нм соответственно.<sup>55</sup> Эта сольватохромия обусловлена, по-видимому, различной сольватацией возбужденного состояния, которое может быть описано биполярными структурами типа **84a,b**. Очевидно, чем полярнее растворитель, тем сильнее сольватация, меньше энергия электронного перехода и интенсивнее окраска.

**Таблица 16.** Характеристики длинноволновых полос поглощения ( $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\varepsilon$ ) в УФ-спектрах 1,8-диаминонафталинов и величины диэдральных углов ( $\varphi$ ) в их молекулах.<sup>2</sup>

Соединение	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\varphi$ , град
<b>1</b>	337	10.40	42
<b>2</b>	339	8.96	46
<b>3</b>	351	6.07	55
<b>4</b>	341	8.72	90; 14
<b>5</b>	351	9.50	81; 0
<b>6</b>	341	12.40	35
<b>19a</b>	344	18.60	0

**Таблица 17.** Характеристики длинноволновых полос поглощения в УФ-спектрах и окраска некоторых производных «протонной губки» (в MeOH).

Соединение	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\lg \epsilon$	Цвет	Ссылки
<b>74</b>	353	3.62	Бледно-желтый	109
<b>75</b>	516	4.02	Темно-фиолетовый	110
<b>80</b>	407	3.84	Желтый	61
<b>81</b>	449	3.52	Коричневый	61
<b>82</b>	389	3.68	Желтый	110
<b>83</b>	431	3.68	Красный	110
<b>84</b>	463	4.02	Темно-красный	55
<b>89</b>	521	4.00	Бордовый	110
<b>96</b>	403	3.67	Желтый	61
<b>101</b>	405	3.57	»	110
<b>102</b>	413	3.82	»	110

Ввиду того, что хелатирование протона NH полностью выводит группы NMe<sub>2</sub> из сопряжения с кольцом, спектры поглощения катионов «протонных губок» сходны со спектрами соответствующих нафталинов, не содержащих диметиламиногрупп. Так, величины  $\lambda_{\text{max}}$  длинноволновой полосы поглощения катионов **6**-H<sup>+</sup> и **84**-H<sup>+</sup> (в 0.1 N HCl) равны 288 нм ( $\lg \epsilon = 3.85$ )<sup>108</sup> и 334 нм ( $\lg \epsilon = 3.50$ ),<sup>55</sup> тогда как для нафталина и 1-нитронафталина они составляют 297 нм ( $\lg \epsilon = 2.82$ ) и 342 нм ( $\lg \epsilon = 3.59$ ) соответственно.

Интересная разновидность сольватохромии была обнаружена для катиона **84**-H<sup>+</sup>.<sup>55</sup> При растворении бесцветного перхлората **84**-H<sup>+</sup> в ДМСО, ДМФА или пиридине раствор моментально приобретает глубокую красную или красно-оранжевую (для ДМФА) окраску, тогда как в большинстве других растворителей получаются бесцветные, желтоватые или розовые растворы. Причина сольватохромии заключается в пониженной основности 1,8-бис(диметиламино)-4-нитронафталина **84** и асимметрии ВВС в его катионе, вследствие чего сильно протоноакцепторные растворители разрывают ВВС, высвобождая диметиламиногруппы для сопряжения. Предложено практическое использование сольватохромии перхлората **84**-H<sup>+</sup>.<sup>55</sup>

## 8. Инфракрасные спектры

В ИК-спектре основания **6** наиболее информативными являются полосы при 2780, 2830, 2870 и 1580 см<sup>-1</sup> (см.<sup>86,111</sup>). Первые три, известные как полосы Больмана, относят к валентным колебаниям связей C—H метильных групп, находящихся в *транс*-положении по отношению к неподеленным электронным парам атомов N. Полоса при 1580 см<sup>-1</sup> отвечает валентным колебаниям кольца. Ее высокая интенсивность является следствием асимметрии нафталиновой системы. Действительно, при протонировании интенсивность этой полосы резко ослабевает, и она слегка смещается в сторону высоких частот. Полосы Больмана при переходе от основания к катиону также практически исчезают или (при частичном протонировании) становятся менее интенсивными. Эти изменения могут быть использованы для количественной оценки степени протонирования основания **6** различными кислотами, включая фенолы. Однако наиболее интересно проявление в ИК-спектрах солей **6**-H<sup>+</sup> полос валентных колебаний водородного мостика  $\nu_s(\text{NHN})$ . Была изучена зависимость положения этой полосы от давления,<sup>112</sup> строения противоиона,<sup>113</sup> дейтерирования (определяли изотопное отношение  $\nu(\text{NHN})/\nu(\text{NDN})$ ),<sup>114</sup> агрегатного состояния соли.<sup>115</sup> В растворе (в ацетонитриле, метилдихлориде, дихлорэтано) полоса  $\nu_s(\text{NHN})$  проявляется в виде очень широкого «континуума» на уровне фона, простирающегося от 3000 до ~300 см<sup>-1</sup>. В кристаллическом состоянии характер поглощения резко изменяется, и полоса сдвигается в

область 800–250 см<sup>-1</sup>, приобретая тонкую структуру. Такое спектральное поведение типично для очень прочных водородных мостиков с небольшим расстоянием N...N (~2.55–2.65 Å). Полагают, что структура полосы детально может быть объяснена только с учетом наложения  $\delta$ - и  $\gamma$ -деформационных колебаний, их обертонов, а также внутренних колебаний, ведущих к модуляции геометрии водородного мостика.<sup>111</sup> С этим согласуется и аномально высокое изотопное отношение, достигающее в отдельных случаях 1.80–2.05 (для слабых ВВС оно обычно меньше 1.45).<sup>114</sup> Отмечена тенденция к уширению полосы  $\nu_s(\text{NHN})$  и ее сдвигу в сторону высоких частот при усилении протоноакцепторных свойств аниона.<sup>113,114</sup> Так, для анионов Ph<sub>4</sub>B<sup>-</sup> и F<sup>-</sup> центр полосы располагается при 463 и 583 см<sup>-1</sup> соответственно. Влияние аниона было объяснено его бифуркационным взаимодействием с протоном NH катиона. Следует, однако, напомнить, что при рентгеноструктурном исследовании многочисленных солей «протонной губки» бифуркационный эффект был достоверно установлен лишь в двух случаях (см. разд. IV.3.6).

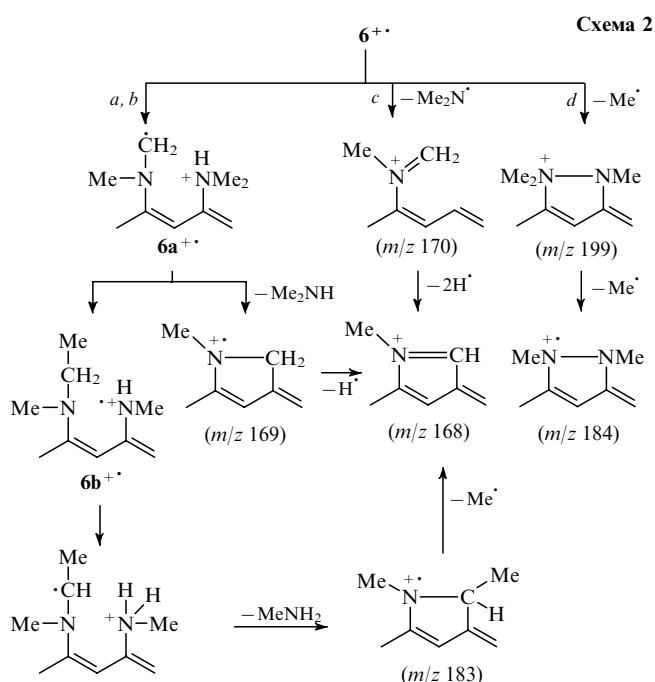
На основании измерений ИК-спектров солей «протонной губки» большинство авторов делает вывод о том, что кривая потенциальной энергии для водородного мостика соответствует либо потенциалу с двумя минимумами и очень низким барьером, либо потенциалу с одним минимумом и плоским дном (см. рис. 2, *a, b*).

Ввиду почти плоской структуры нафталиновой системы в молекуле соединения **30**, его ИК-спектр весьма сильно отличается от спектра «протонной губки» **6**.<sup>62</sup>

## 9. Масс-спектры

Наиболее подробно исследованы масс-спектры стерически затрудненных бис(диметиламино)аренов, включая различные типы «протонных губок».<sup>116,117</sup> Во всех случаях фрагментация молекулярного иона, который, как правило, наиболее интенсивен, определяется близостью диметиламиногрупп («proximity effect») и на первых этапах практически затрагивает только эти группы. Протекающие процессы представляют собой изомеризацию и отщепление фрагментов MeNH<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>NH, H<sup>+</sup> и приводят к образованию стабильных гетероциклических ионов.

На схеме 2 показаны четыре основных пути распада иона основания **6** под действием электронного удара.<sup>116</sup> Первый из



них (а) — последовательный встречный внутримолекулярный перенос с одного атома N на другой частиц  $\text{H}^+$  и  $\text{Me}^+$ , в результате чего образуются ионы  $6\text{a}^{++}$ ,  $6\text{b}^{++}$  и  $6\text{c}^{++}$  соответственно. Последний теряет частицу  $\text{MeNH}_2$ , что объясняет присутствие в спектре интенсивного пика с  $m/z$  183, который отнесен к иону 1,2-диметил-1,2-дигидробензо[с,д]индолия. Его ароматизация дает далее ион 1-метилбензо[с,д]индолия ( $m/z$  168). Пик этого иона является вторым по интенсивности после пика  $\text{M}^{++}$ , а для некоторых производных «протонной губки» — самым интенсивным. Второй путь фрагментации (b) также приводит к иону 1-метилбензо[с,д]индолия и связан с отщеплением от иона  $6\text{a}^{++}$  частицы  $\text{Me}_2\text{NH}$ . Третье (c) и четвертое (d) направления представляют собой распад непосредственно молекулярного иона  $6^{++}$ , заключающийся в потере им частиц  $\text{Me}_2\text{N}^+$  или  $\text{Me}^+$ ; в последнем случае образуются метилпроизводные иона бензо[с,д]индазолия с  $m/z$  199 и 184.

Указанные закономерности наблюдались и в масс-спектрах других производных «протонной губки» и, что особенно интересно, в спектре 1,8-бис(дифениламино)нафталина **61**.<sup>117</sup>

## 10. Дипольные моменты

Для трех соединений данного ряда — «протонной губки» **6**, ее 4-формил- и 4,5-диформилпроизводных **80** и **81** — измерены дипольные моменты в бензоле.<sup>61</sup> Дипольный момент соединения **6** ( $\mu = 1.19$  Д) в точности равен таковому 1-диметиламинонафталина. Это ниже ожидаемого значения, поскольку сопряжение с кольцом обеих диметиламиногрупп, казалось бы, должно приводить к сложению векторов соответствующих моментов. По-видимому, из-за высокой некопланарности молекулы **6** оба вектора направлены под значительным углом друг к другу. Напротив, дипольные моменты альдегида **80** ( $\mu = 5.44$  Д) и диальдегида **81** ( $\mu = 9.21$  Д) оказались неожиданно большими. Это свидетельствует о том, что сопряжение альдегидных и  $\text{NMe}_2$ -групп в них очень эффективно. Дополнительный момент  $\pi$ -взаимодействия,  $\mu^\pi$ , в случае соединений **80** и **81** составляет  $\sim 1.4$  и  $2.3$  Д соответственно, что выше, чем у 4-диметиламинонафталин-1-карбальдегида ( $\mu^\pi = 0.35$  Д) и даже *n*-диметиламинобензальдегида ( $\mu^\pi \approx 1$  Д). Эти данные вполне согласуются с результатами рентгеноструктурного исследования соединения **81**. Высокий дипольный момент приближает его к ионным веществам, и неслучайно, в отличие от многих других производных «протонной губки», диальдегид **81** заметно растворим в воде и имеет весьма высокую температуру плавления ( $162 - 164^\circ\text{C}$ ).

## 11. Донорно-акцепторные свойства

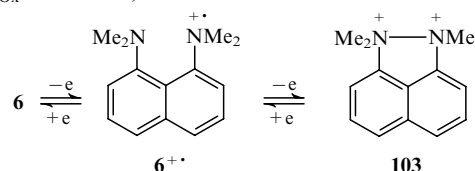
### а. Газофазные потенциалы ионизации

Газофазные потенциалы ионизации ( $\text{ПИ}_1$ ) «протонной губки» **6** и ее частично *N*-метилированных предшественников **1–5**, определенные методом электронного удара, оказались удивительно близкими: от 7.38 до 7.47 эВ (табл. 18).<sup>2</sup> Это может свидетельствовать о том, что первый электрон отрывается с  $\pi$ -орбитали соединений **1–6**. Действительно, если бы эти величины характеризовали отрыв *n*-электрона, то с учетом больших различий в основностях веществ потенциал ионизации «протонной губки» был бы существенно ниже, чем в случае диаминов **1–5**. Однако Майер, измеривший потенциалы ионизации соединений **1** и **6** методом фотоэлектронной спектроскопии, пришел к несколько иному выводу.<sup>118</sup> Если величина  $\text{ПИ}_1$  для диамина **1** (7.10 эВ) также была отнесена им к  $\pi$ -ионизационному потенциалу, то для «протонной губки» **6** ( $\text{ПИ}_1 = 7.05$  эВ) она была приписана отрыву электрона с *n*-орбитали. Основанием для этого послужил расчет с помощью теории возмущений, показавший, что верхняя занятая  $\pi$ -МО соединения **6** лучше согласуется со значением второго ионизационного потен-

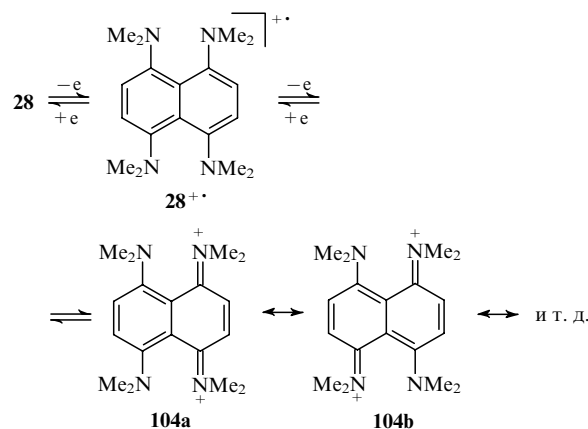
циала,  $\text{ПИ}_2 = 7.47$  эВ. Этот аргумент вряд ли является достаточным. В связи с этим напомним, что согласно данным УФ-спектроскопии, сопряжение атомов N с нафталиновым кольцом, а следовательно  $\pi$ -донорность соединения **6**, по крайней мере не меньше, чем у 1,8-диамина нафталина.

### б. Потенциалы анодного окисления. Катион-радикалы

Электрохимическое окисление «протонной губки» **6** на платиновом дисковом электроде в  $\text{MeCN}$  протекает в две обратимые одноэлектронные волны, им соответствуют величины  $E_{\text{ox}}^{1/2} = 0.36$  и  $1.02$  В.<sup>119</sup> Предположительно на первой стадии образуется катион-радикал  $6^{+\cdot}$ , на второй — дикатион **103**, которому приписана структура с  $\sigma$ -связью между атомами N. Катион-радикал  $6^{+\cdot}$  был генерирован также окислением соединения **6** диоксидом свинца. Его спектр ЭПР представляет собой неразрешенный синглет шириной  $\Delta H \sim 23$  Э ( $g = 2.0043$ ). На основании полученных данных сделан вывод о том, что в молекуле диамина **6** имеется заметное сопряжение диметиламиногрупп с нафталиновым кольцом и по своим электронодонорным свойствам он является промежуточным между *N,N*-диметиланилином ( $E_{\text{ox}}^{1/2} = 0.68$  В) и *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамином ( $E_{\text{ox}}^{1/2} = 0.015$  В).



В принципе аналогично, но более легко, протекает окисление соединения **23**.<sup>120</sup> Его катион-радикал сохраняется в ацетонитриле без изменения в течение многих месяцев. УФ-спектр этого катион-радикала ( $\lambda_{\text{max}} = 480$  нм,  $\lg \epsilon = 3.1$ ) очень похож на спектр самого соединения **23**, на основании чего сделан вывод, что нафталиновый фрагмент молекулы в окислении не участвует. В отличие от соединений **6** и **23**, «двойная протонная губка» **28** окисляется в одну двухэлектронную волну с  $E_{\text{ox}}^{1/2} = -0.50$  В (относительно пары  $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 0.0$  В, где  $\text{Fc}$  — ферроцен).<sup>24</sup> По-видимому, движущей силой этого процесса является образование резонансно-стабилизированного дикатиона **104**, который выделен в виде черных кристаллов и подробно исследован.<sup>24, 121</sup> Катион-радикал  $28^{+\cdot}$ , дающий спектр ЭПР со сверхтонкой структурой, может быть получен химическим окислением соединения **28**.<sup>24</sup>



### в. Образование $\pi$ -комплексов

Все 1,8-диамина нафталины, включая «протонную губку» **6**, легко образуют молекулярные комплексы (МК), выступая в них в качестве доноров. Была предпринята попытка использовать МК 1,8-диамина нафталинов с 1,3,5-тринитробензолом (состава 1:1, константы комплексообразования,



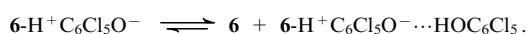
$K_c$ , изменяются в пределах от 2.0 до 3.4 л·моль<sup>-1</sup>) для оценки их электронодонорной способности.<sup>2</sup> При этом полагают, что более сильным донорам должны соответствовать МК с более длинноволновым максимумом поглощения полосы переноса заряда. Однако измерения показали (табл. 18), что не существует никакой корреляции между основностью 1,8-диаминонафталинов и легкостью образования ими МК. Более того, самому основному соединению — «протонной губке» **6** — отвечает МК с наименьшей величиной  $\lambda_{\max}$  (500 нм). На основании этого сделан вывод, что соединения **1–6** при образовании МК ведут себя как  $\pi$ -доноры, а различия в легкости образования и прочности МК определяются главным образом стерическими факторами и индуктивным эффектом метильных групп.

**Таблица 18.** Потенциалы ионизации (ПИ<sub>1</sub>) и потенциалы электрохимического окисления ( $E_{\text{ок}}^{1/2}$ ) 1,8-диаминонафталинов и максимумы длинноволновой полосы поглощения в УФ-спектрах их молекулярных комплексов с 1,3,5-тринитробензолом.

Соединение	ПИ <sub>1</sub> , эВ		$E_{\text{ок}}^{1/2}$ , В (в MeCN)	$\lambda_{\max}$ , нм (в CHCl <sub>3</sub> ) <sup>2</sup>
	ЭУ <sup>2</sup>	ФЭС <sup>118</sup>		
<b>1</b>	7.47	7.10	—	530
<b>2</b>	7.40	—	—	560
<b>3</b>	7.43	—	—	575
<b>4</b>	7.38	—	—	540
<b>5</b>	7.40	—	—	580
<b>6</b>	7.38	7.05	0.36, 1.02 <sup>119</sup>	500
<b>23</b>	—	—	0.11, 0.72 <sup>120</sup>	—

### г. Образование Н-комплексов

В ряде работ методами ЯМР и ИК-спектроскопии изучено взаимодействие соединения **6** с фенолами,<sup>113, 122–124</sup> карбоновыми кислотами<sup>123</sup> и SH-кислотами.<sup>125</sup> Неожиданным оказалось, что фенол ( $pK_a = 9.99$ ) почти не протонирует «протонную губку», хотя ее основность более чем на два порядка выше, чем у фенолят-аниона. Заметное протонирование происходит только в случае фенолов с  $pK_a < 8.4$ . В ходе реакции образуются соли состава 1:1 и 1:2, причем последние значительно устойчивее. Это объясняется образованием гомосопреженных анионов  $\text{ArOH} \cdots \text{OAr}$ . Об их стабильности свидетельствует тот факт, что соль состава 1:1 между основанием **6** и пентахлорфенолом в ацетонитриле диспропорционирует, давая соль состава 1:2 и непротонированную «протонную губку».<sup>113</sup>



### д. Электроноакцепторные свойства. Анион-радикалы

Способность «протонных губок» подвергаться одноэлектронному восстановлению рассмотрена лишь в одной работе<sup>126</sup>. Показано, что при действии на соединение **6** натрия в 1,2-диметоксиэтаноле образуется весьма устойчивый анион-радикал, для которого записан спектр ЭПР при  $-20^\circ\text{C}$ . Константы сверхтонкого взаимодействия (КСТВ) неспаренного электрона с кольцевыми протонами  $a_{\text{H}(4)}, a_{\text{H}(5)}, a_{\text{H}(3)}, a_{\text{H}(6)}$  и  $a_{\text{H}(2)}, a_{\text{H}(7)}$  равны 4.46, 1.77 и 1.39 Гс соответственно, что немного меньше, чем для анион-радикала нафталина. В то же время КСТВ неспаренного электрона с протонами метильных групп и ядрами  $^{14}\text{N}$  очень малы. Это истолковано как результат некопланарности диметиламиногрупп и нафталинового кольца. Величина диэдрального угла между осями неподеленных электронных пар атомов N и  $2p\pi$ -орбиталей кольцевых атомов C в анион-радикале **6**<sup>-•</sup> оценена в  $60-70^\circ$ .

## 12. Квантово-механические расчеты

Методом *ab initio* с оптимизацией геометрии были рассчитаны оптимальные структуры «протонной губки» **6** и ее протонированной формы **6-H**<sup>+</sup>.<sup>127</sup> Сделаны следующие основные выводы: 1) в газовой фазе молекула **6** имеет симметрию  $C_2$  и фрагмент  $\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_6)\text{N}$  является существенно неплоским; 2) степень непланарности в изолированной молекуле основания меньше, чем в кристаллах; 3) повышенные порядки связей  $\text{N}-\text{C}_{\text{Ar}}$  свидетельствуют о заметном сопряжении атомов N с  $\pi$ -системой кольца; 4) при протонировании молекула становится практически плоской и ее симметрия приближается к  $C_{2v}$ ; 5) водородный мостик в изолированном катионе **6-H**<sup>+</sup> асимметричен, его оптимальные параметры:  $r(\text{N}(1)-\text{H}) = 1.05 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{N}(2) \cdots \text{H}) = 1.64 \text{ \AA}$ , угол  $\text{N}(1)-\text{H}-\text{N}(2)$  составляет  $156.8^\circ$ .

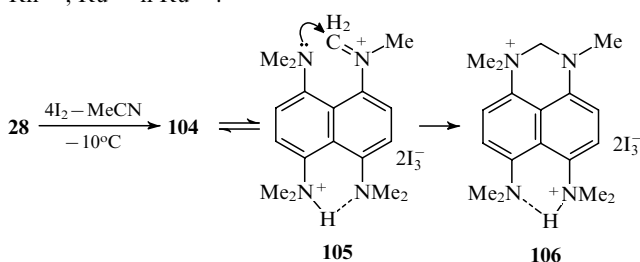
Проведены также полуэмпирические расчеты методами AM1 и PM3 оптимальных структур основания **6** и катиона **6-H**<sup>+</sup>,<sup>13, 84</sup> а также оценены энтальпии протонирования соединений **1, 3, 5** и **6** и ряда гипотетических азапроизводных «протонной губки».<sup>128</sup>

## V. Реакционная способность нафталиновых «протонных губок»

Нафталиновые «протонные губки» являются ярко выраженными электроноизбыточными соединениями. Помимо высокой основности, они характеризуются значительной  $\pi$ -донорностью и наличием отрицательного  $\pi$ -заряда на кольцевых атомах C. Неудивительно, что для них наиболее типичны реакции электрофильного замещения и окислительные превращения. Немногочисленные примеры нуклеофильного замещения описаны лишь для соединений с электроноакцепторными группами в кольце. Вероятно, некоторые реакции «протонной губки», например, хлорирование *N*-хлорбензотриазолом (CBT) или бромирование *N*-бромсукцинимидом (NBS), судя по их необычной направленности, протекают по радикальному механизму, однако поскольку убедительные доказательства этого отсутствуют, соответствующие превращения будут обсуждаться в разд. V.2, где рассматриваются реакции с электрофилами.

### 1. Окисление

Как упоминалось выше, при электрохимическом или химическом окислении «протонных губок» образуются сначала катион-радикалы, а затем — дикатионы. Так, в результате обработки соединения **28** избытком иода при  $-10^\circ\text{C}$  была получена соль **104** (анион —  $\text{I}_3^-$ ) в виде черных игл, которые удалось исследовать методом РСА.<sup>121</sup> Интересно, что повышение температуры реакции до  $25^\circ\text{C}$  или нагревание соли **104** приводят к тому, что она изомеризуется, вероятно, через иммониевый катион **105** в дикатион **106**.<sup>121</sup> Подобное превращение, ведущее к образованию катиона 1,1,3-триметил-2,3-дигидроперимидиния **42** ( $\text{R}^1-\text{R}^3 = \text{Me}$ ), наблюдали<sup>129</sup> при действии на «протонную губку» некоторых комплексов  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$  и  $\text{Ru}^{2+}$ .<sup>129</sup>



Окисление соединения **6** триацетатом таллия или тетраацетатом свинца в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при низкой температуре<sup>102</sup> либо, что лучше, иодом при кипячении в ацетонитриле<sup>130</sup> позво-

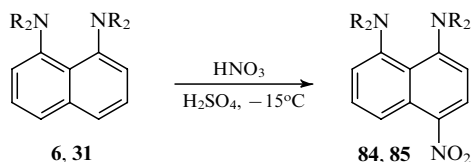
ляют получить с умеренным выходом 1,1'-бинафтильную «губку» **90**. Последняя образуется также в качестве побочного продукта (выход 10%) при нитровании соединения **6**.<sup>130</sup> Очевидно, во всех этих случаях димеризуется промежуточно генерируемый катион-радикал **6**<sup>+</sup>.

## 2. Реакции электрофильного замещения

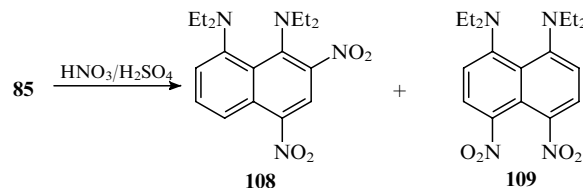
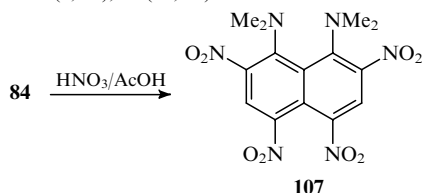
«Протонные губки» проявляют исключительно высокую активность в реакциях электрофильного замещения. Для того чтобы избежать осмоления и обеспечить необходимую региоселективность, реакции, как правило, проводят при низких температурах (< 0°C). В отдельных случаях (ацилирование по Фриделю–Крафтсу) субстрат целесообразно пассивировать, переводя его в соль. Следует отметить, что такие катализаторы как AlCl<sub>3</sub> или BF<sub>3</sub> не образуют *π*-комплексов с «протонными губками». Как правило, первый заместитель вступает только в положение 4 или 5 (исключения — см. разд. V.2.6). Введение второго и последующего заместителей возможно как в пара-, так и в орто-положения. Конкретная ориентация определяется природой уже имеющегося заместителя и, следовательно, величиной *pK<sub>a</sub>* субстрата и степенью симметрии BBC в соответствующем катионе. Имеются основания полагать, что некоторые реакции нафталиновых «протонных губок» с электрофилами протекают по катион-радикальному механизму, когда генерируемый вначале катион-радикал подвергается далее нуклеофильной атаке со стороны присутствующего в реакционной смеси аниона (см. разд. V.2.6).

### а. Нитрование

Нитрование «протонных губок» **6** и **31** в уксусной кислоте независимо от количества взятой HNO<sub>3</sub> сразу приводит к 2,4,5,7-тетранитропроизводному типа **107**.<sup>46</sup> Это объясняется тем, что в результате уменьшения основности каждого последующего продукта замещения и увеличения концентрации соответствующего свободного основания скорость каждого следующего нитрования возрастает. Мононитрование, дающее 4-нитропроизводные **84** и **85** с выходами 50–70%, удается провести только в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с одним эквивалентом HNO<sub>3</sub><sup>46,55</sup> (как упоминалось выше, в качестве побочного продукта образуется бинафтильная «губка» **90**). Очевидно, в сильноокислой среде соединения **84** и **85** находятся исключительно в форме катионов и реакция дальше не развивается. Однако при попытке последующего нитрования 4-нитрозамещенного продукта **84** было получено лишь тетранитропроизводное **107**. В случае этильного аналога **85** удалось провести динитрование, используя один эквивалент HNO<sub>3</sub>, в результате чего были получены 2,4- и 4,5-динитропроизводные **108** и **109** с выходом 32 и 28% соответственно.<sup>46</sup> Возможность регулирования процесса нитрования соединения **6** существенно возрастает при использовании диоксида азота в качестве нитрующего агента.<sup>130</sup>



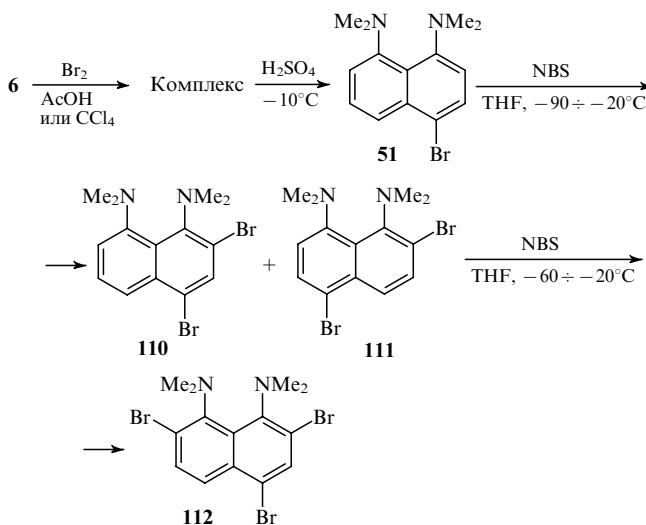
R = Me (**6**, **84**), Et (**31**, **85**).



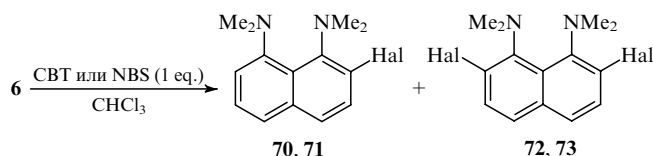
Нитрованием 4-бром-1,8-бис(диметиламино)нафталина (**51**) одним эквивалентом HNO<sub>3</sub> в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> были получены 4-бром-5-нитро- и 4-бром-2-нитропроизводные с выходом 27 и 15% соответственно.<sup>27</sup>

### б. Галогенирование

При действии на «протонную губку» **6** одного эквивалента Br<sub>2</sub> в уксусной кислоте или CCl<sub>4</sub> образуется комплекс малинового цвета неизвестного строения, выпадающий в осадок и постепенно превращающийся в смолу. Обработкой концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> его переводят в 4-бром-1,8-бис(диметиламино)нафталин (**51**) с хорошим выходом. Последующее бромирование удается провести только с помощью *N*-бромсукцинимидом (NBS).<sup>27</sup> Вначале (при действии 1 экв. NBS) образуется смесь 2,4- и 2,5-дибромпроизводных **110** и **111** в соотношении 54 : 46. В результате дальнейшего бромирования этой смеси (1 экв. NBS) в качестве единственного продукта получается 2,4,7-трибром-1,8-бис(диметиламино)нафталин (**112**). Превратить его в тетрабромпроизводное не удалось. Таким образом, в отличие от нитрования, ацилирования и формилирования (см. ниже), пери-дибромирование в нафталиновых «протонных губках» не протекает, что, очевидно, объясняется повышенными стерическими препятствиями, создаваемыми объемистыми атомами Br.

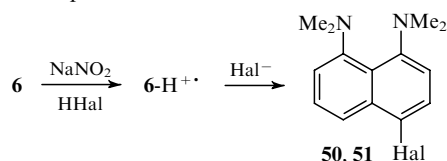


Интересно, что бромирование «протонной губки» **6** *N*-бромсукцинимидом (1 экв.) в хлороформе протекает совершенно иначе.<sup>93</sup> В этом случае получают 2-бром- и 2,7-дибромпроизводные **71** и **73** с выходом 36 и 52% соответственно. Замещение в орто-положение проходит практически количественно при хлорировании соединения **6** *N*-хлорбензотриазолом (CBT), в результате образуются 2-хлор- и 2,7-дихлорпроизводные **70** и **72**.<sup>28</sup> Вероятно, в этих реакциях участвует не катион, а основание «губки», в молекуле которого, как уже отмечалось, *π*-электронная плотность в положениях 2 и 7 больше, чем в 4 и 5. В то же время нельзя исключить и радикальный механизм замещения.



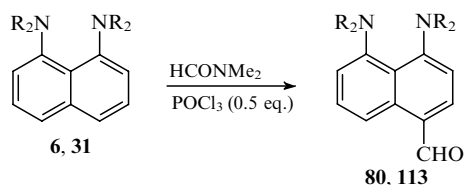
Hal = Cl (70, 72), Br (71, 73).

Недавно в лаборатории автора было установлено, что при действии на соединение **6** нитрита натрия в HCl образуется 1,8-бис(диметиламино)-4-хлорнафталин (**50**) с почти количественным выходом. Заметно ниже выход (~20%) 4-бромпроизводного **51**, получающегося при замене HCl на HBr.<sup>130</sup> Образование этих несколько неожиданных продуктов является веским свидетельством в пользу катион-радикального механизма галогенирования. Очевидно, на первой стадии «протонная губка» окисляется азотистой кислотой до катион-радикала, который подвергается нуклеофильной атаке галогенид-анионом в положение 4, где сосредоточен наибольший положительный заряд.

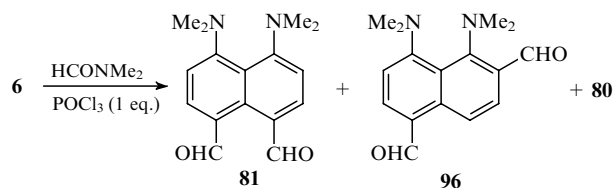


#### в. Формилирование и ацилирование

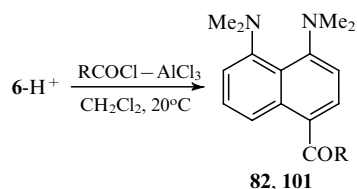
Формилирование «протонных губок» **6**<sup>131</sup> и **31**<sup>132</sup> в условиях реакции Вильсмейера при недостатке POCl<sub>3</sub> (0.5 экв.) приводит к соответствующим 4-формилпроизводным **80** и **113** с умеренными выходами. При использовании эквимолярного количества POCl<sub>3</sub> в случае соединения **6** наряду с моноальдегидом **80** получаются 4,5-диальдегид **81** и небольшие количества 2,5-диальдегида **96**.<sup>131</sup>



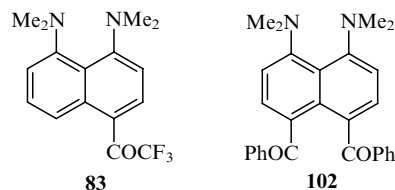
R = Me (**80**), Et (**113**).



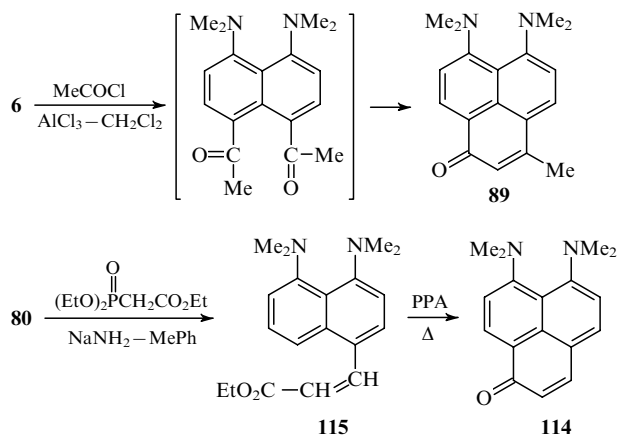
1,8-Бис(диметиламино)нафталин **6** не ацилируется ни по Вильсмейеру–Хааку, ни карбоновыми кислотами в полифосфорной кислоте (как это имеет место в ряду перимидинов, 2,3-дигидроперимидинов и перимидинов).<sup>133</sup> В то же время в условиях реакции Фриделя–Крафтса в присутствии AlCl<sub>3</sub> или AlBr<sub>3</sub> ацилхлориды ацилируют основание «губки» даже при –90°C.<sup>110</sup> Реакция идет не вполне гладко, поэтому удобнее проводить ее с солью 6-H<sup>+</sup>. Выходы кетонов **82** и **101** близки к количественным.



Реакция основания **6** с трифторуксусным ангидридом не требует применения катализатора и протекает при –30°C, при этом с умеренным выходом получается 4-трифторацетилпроизводное **83**.

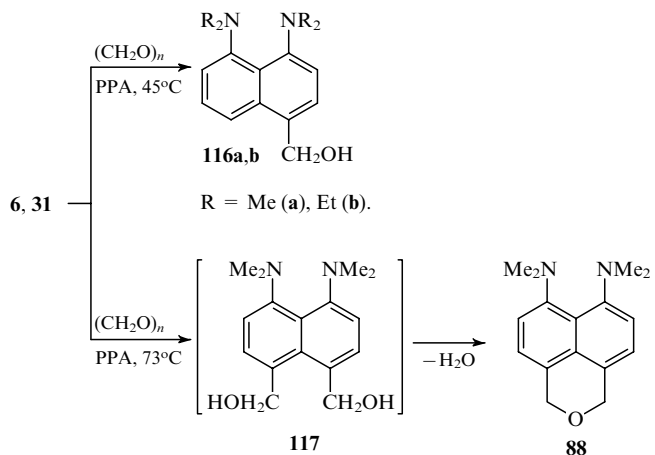


При действии на основание **6** избытка бензоилхлорида образуется 4,5-дипроизводное **102** (выход 7%). В тех же условиях в реакции с избытком ацетилхлорида получается феналенон **89** (выход 27%), очевидно, в результате внутримолекулярной альдольной конденсации промежуточно образующегося 4,5-диацетилпроизводного. Родоначальник этого ряда феналенонов — кетон **114** — был синтезирован с выходом 15% посредством внутримолекулярного ацилирования этилакрилата **115** при нагревании в полифосфорной кислоте (PPA).<sup>110</sup>



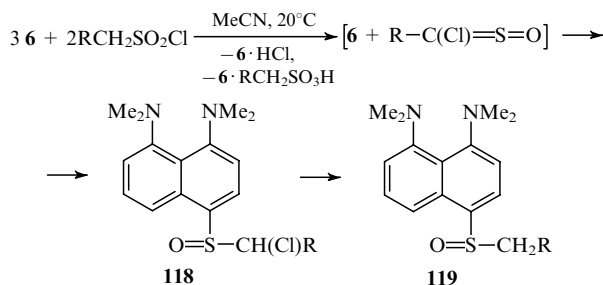
#### г. Гидроксиметилирование

«Протонные губки» подвергаются гидроксиметилированию параформом в полифосфорной кислоте, образуя при 45°C спирты **116a,b**.<sup>132, 134</sup> При более высоких температурах соединение **6** превращается с хорошим выходом в нафтопиран **88**, очевидно, вследствие дегидратации промежуточно образующегося 4,5-бисгидроксиметилпроизводного **117**. Спирты **116** были также получены восстановлением альдегидов **80** и **113** литийалюминийгидридом.<sup>132</sup>

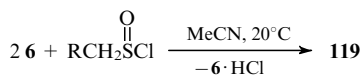


#### д. Другие реакции

«Протонная губка» **6** реагирует с алкансульфонилхлоридами, образуя 4-алкилсульфинилпроизводные **118** и **119**.<sup>135</sup> Установлено, что активной частицей, непосредственно взаимодействующей с 1,8-бис(диметиламино)нафталином, является генерируемый *in situ* соответствующий хлорсульфин. Соединения **119** могут быть также получены реакцией «губки» **6** с алкансульфинилхлоридами.

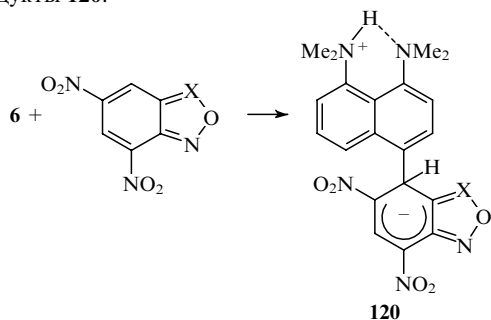


R = H, Me, PhCH<sub>2</sub>.



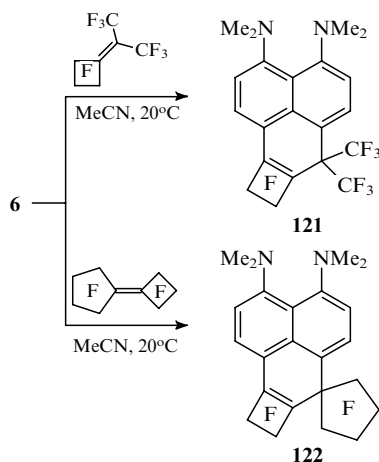
R = H, Me, CF<sub>3</sub>, F, Cl.

Соединение **6** ведет себя как весьма сильный СН-нуклеофил по отношению к 4,6-динитропроизводным бензофураксана и бензофуразана, образуя с ними соответствующие аддукты **120**.<sup>136</sup>



X = N, N→O.

«Протонная губка» **6** легко присоединяется к перфторциклоалканам. Реакция затрагивает оба пери-положения, в результате образуются производные феналена **121**, **122**.<sup>137</sup>

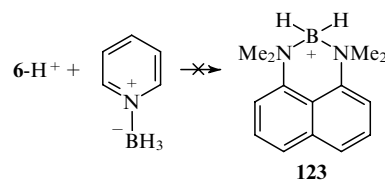


#### 3. Реакции с участием диалкиламиногрупп

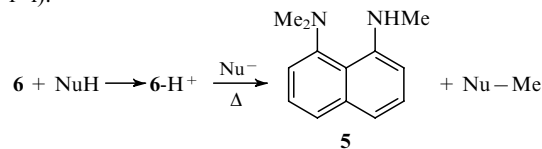
Известны четыре типа таких реакций: 1) кватернизация; 2) дезалкилирование; 3) замещение диалкиламиногрупп;

4) окислительные превращения. О последних уже упоминалось в разд. V.1. Рассмотрим первые три типа реакций. Практически все они осуществлены лишь для соединения **6**.

Описан только один пример кватернизации «протонной губки». Вопреки данным первоначального сообщения<sup>1</sup> оказалось, что при действии метилфторсульфата соединение **6** все же образует некристаллическую соль **68** (анион — SO<sub>3</sub>F<sup>-</sup>), которая в результате обработки NaBF<sub>4</sub> превращается в кристаллический тетрафторборат дикатиона **67**.<sup>37</sup> Попытка синтезировать боратный комплекс **123** действием пиридинборана на катион **6-H**<sup>+</sup> не привела к успеху.<sup>138</sup> В то же время в случае тетраметил-*o*-фенилендиамин и 2,2'-бипиридила подобные комплексы получаются легко. Это служит еще одним доказательством крайне низкой нуклеофильности «протонной губки».

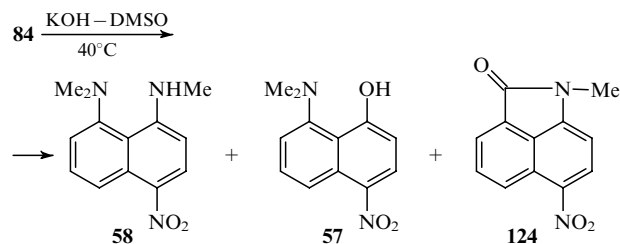


При нагревании солей «протонной губки», содержащих в качестве аниона такие мягкие нуклеофилы как роданид,<sup>26</sup> фенилмеркапид и фенилселенид,<sup>139</sup> происходит деметилирование и образуется 1-диметиламино-8-метиладельфалин (**5**). Наиболее гладко этот процесс идет под действием селенофенола — выход амина **5** близок к количественному. Интересно, что при нагревании «губки» **6** с тиюфенолом и селенофенолом катион **6-H**<sup>+</sup> образуется очень медленно (> 1 ч).

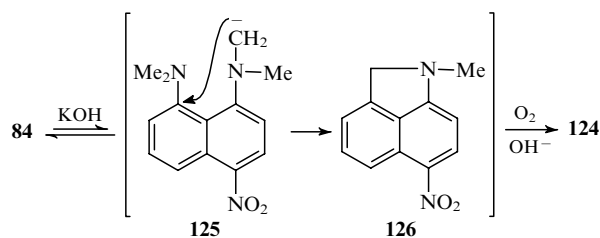


Nu<sup>-</sup> = SCN<sup>-</sup>, PhS<sup>-</sup>, PhSe<sup>-</sup>.

Деметилирование оснований «протонных губок» возможно лишь при наличии в их кольце сильных электроакцепторных групп и действии суперосновной среды.<sup>30</sup> Так, выдерживание нитропроизводного **84** в растворе КОН в ДМСО при 40°C в течение 24 ч привело к триметилзамещенному продукту **58** с выходом 40%. Двумя другими выделенными продуктами реакции были нафтол **57** (выход 7%) и, что особенно неожиданно, лактам **124** (11%).



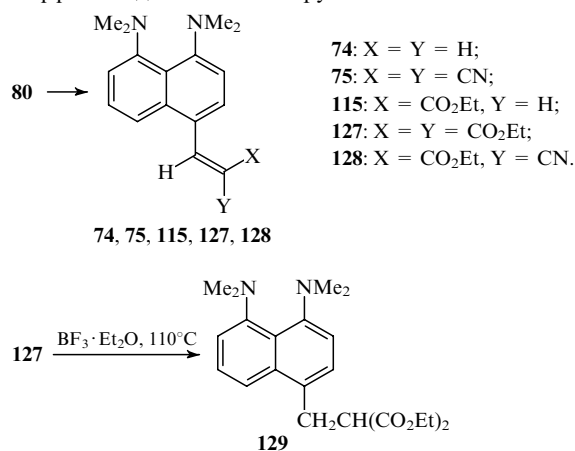
Нафтол **57** образуется, очевидно, в результате нуклеофильного замещения диметиламиногруппы, находящейся в более активированном положении 1. В некоторых сложных реакциях имеет место также гидролитическая замена диметиламиногруппы на карбонильную (см. разд. V.5). Механизм образования лактама **124** точно не известен. Предположительно на первой стадии процесса генерируется равновесное количество карбаниона **125**, в котором происходит внутримолекулярное нуклеофильное замещение 8-NMe<sub>2</sub>-группы. Образующийся при этом 1-метил-6-нитро-1,2-дигидробензо[с,д]индол (**126**) далее подвергается автоокислению, что характерно и для других подобных соединений.



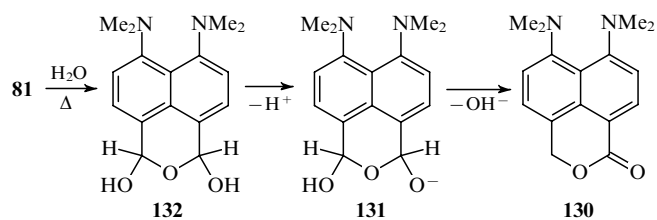
Известен также пример замены группы 8-NMe<sub>2</sub> на водород при каталитическом гидрировании нитропроизводного **84** (см. разд. V.4).

#### 4. Реакции функциональных групп

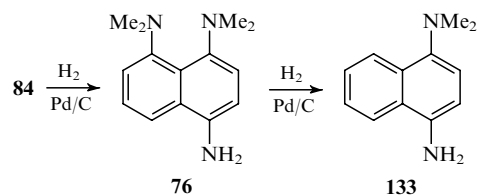
Наибольшее число производных «протонной губки» (азометины, гидразоны, оксим, нитрил и др.) синтезировано на основе альдегида **80**.<sup>129</sup> С помощью реакции Виттига последний был также переведен в 4-винил-1,8-бис(диметиламино)нафталин (**74**)<sup>109</sup> и соединение **115**.<sup>131</sup> Ряд других 4-винилпроизводных **75**, **127**, **128** получен конденсацией альдегида **91** с соответствующими СН-кислотами. Изучены условия полимеризации винильной «губки». <sup>109</sup> Обнаружено, что при нагревании соединения **127** с эфиром трифторида бора вместо ожидаемой внутримолекулярной циклизации в соответствующий феналенон происходит восстановление экзотрициклической связи C=C с образованием нафтилметильного производного малонового эфира **129**.<sup>131</sup> Высказано предположение, что в качестве гидридного восстановителя выступают этильные группы эфирата, а сам процесс возможен благодаря поляризации связи C=C, усиленной донорным эффектом диметиламиногрупп.



Диальдегид **81** при кипячении в воде подвергается внутримолекулярной реакции Канницаро, в результате которой с выходом 36% получается производное нафто[1,8-с,д]пирана (**130**).<sup>131</sup> Интересно, что в данном случае не требуется прибавления щелочи; очевидно, достаточная для образования аниона **131** щелочность среды создается самой «протонной губкой». Следует отметить, что в отличие от нафталин-1,8-диальдегида, существующего в обычных условиях лишь в форме циклического гидрата, диальдегид **81** устойчив. По-видимому, это обусловлено стабилизирующим влиянием диметиламиногрупп, которые, вступая в сопряжение, снижают частичный положительный заряд на карбонильных атомах С и затрудняют гидратацию. Однако образование гидрата **132**, необходимое для протекания реакции Канницаро, как видно, все же происходит при кипячении диальдегида **81** в воде.

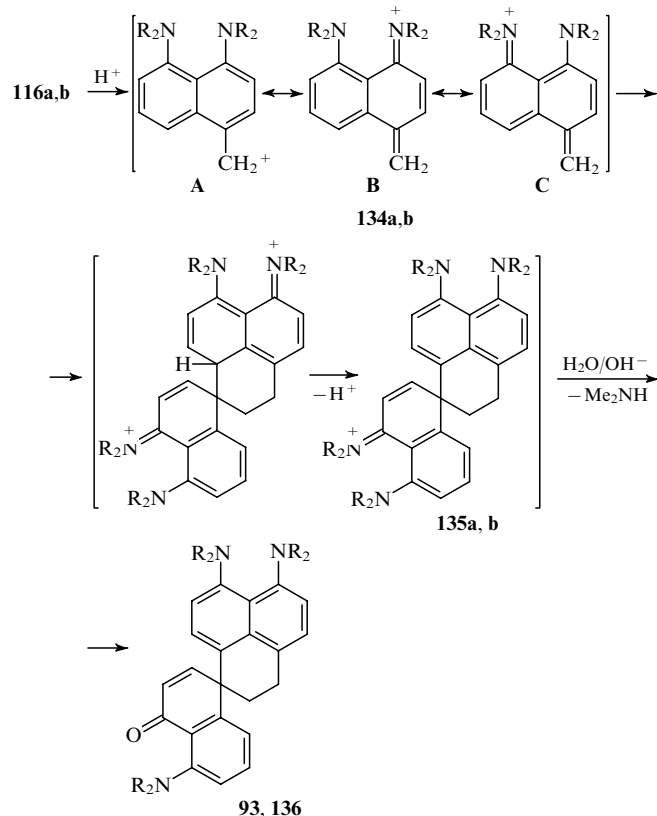


Каталитическим гидрированием «губки» **84** синтезирован легко окисляющийся на воздухе амин **76**<sup>45</sup> (крайне неустойчив и 4,5-диамино-1,8-бис(диметиламино)нафталин, полученный гидрированием динитропроизводного **40**<sup>24</sup>). При дальнейшем воздействии водорода на соединение **76** происходит элиминирование 8-NMe<sub>2</sub>-группы и образование 1-диметиламино-4-аминонафталина (**133**). Амин **76** дает азометин с *n*-нитробензальдегидом, а также образует *N*-ацетилпроизводное **77**, метилированием которого синтезированы вполне стабильные 4-метиламино- и 4-диметиламинопроизводные «протонной губки» **78** и **79**.<sup>45</sup> Последнее соединение можно рассматривать как «полуторную губку».



#### 5. Превращения нафтилметильных карбокатионов на основе «протонной губки»

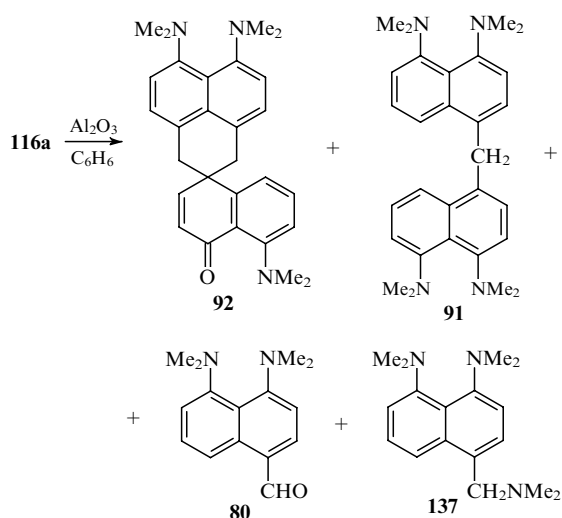
Недавно в лаборатории автора установлено, что при обработке спирта **116a** концентрированной HCl или H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> неожиданно почти количественно образуется спиро соединение **93**, состоящее из двух фрагментов «протонной губки».<sup>134, 140</sup>



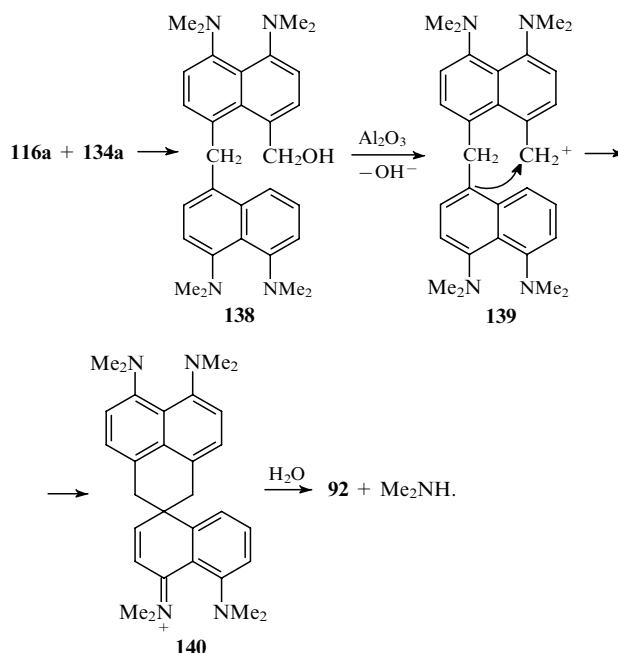
R = Me (**116a**, **93**), Et (**116b**, **136**).

Имеются основания полагать, что ключевым интермедиатом этой реакции является нафтилметильный карбокатион (**134a**, структура **A**), в котором из-за сильной резонансной стабилизации с участием обеих диметиламиногрупп фиксируется диеновая система, включающая экзо- и эндоциклические связи  $\text{CH}_2 = \text{C}$  и  $\text{C}(4a) = \text{C}(5)$  (структуры **B** и **C**). При последующем  $[4\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединении одна молекула карбокатиона ведет себя как диен, тогда как вторая выступает в роли диенофила, причем процесс протекает по типу «голова-к-голове» в соответствии с приведенной схемой. Спирт **116b** дает аналогичное спироприсоединение **136**, но реакция идет намного медленнее и выход составляет ~22%.<sup>132</sup> По-видимому, это обусловлено недостаточной стабилизацией карбокатиона **134b** из-за более выраженной некопланарности кольца и диэтиламиногрупп.

Иная направленность реакции циклоприсоединения наблюдается при нагревании спирта **116a** в бензоле в присутствии твердых кислотных адсорбентов, таких как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  или  $\text{TiO}_2$ .<sup>132, 141</sup> В этом случае основным продуктом является изомерное спироприсоединение **92**, построенное по типу «голова-к-хвосту» (выход 23%). Кроме того, образуются динафтилметан **91** (10%), альдегид **80** (19%) и 4-диметиламинометилпроизводное «протонной губки» **137** (22%) (все выходы относятся к опыту с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в присутствии других носителей они несколько варьируются).



Вероятнее всего, все эти вещества являются продуктами превращения карбокатиона **134a**. Так, образование соединения **80** можно объяснить хорошо известной способностью карбениевых ионов окислять спирты до альдегидов посредством отщепления гидрид-иона. Динафтилметановое производное **91**, очевидно, возникает в результате ипсозамещения группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  в исходном спирте **116a** карбокатионом **134a**. Атака карбокатиона по второму возможному направлению — свободному пери-положению 5 в молекуле **116a** — должна приводить к образованию спирта **138**, из которого затем генерируется карбокатион **139**. Последующая внутримолекулярная ипсo-атака карбениевым центром по положению 4 в другом остатке «протонной губки» через иммониевую соль **140** в итоге и приводит к спиропродукту **92**. Выделяющийся при гидролизе иммониевой группы диметиламин реагирует с карбокатионом **134a**, образуя соединение **137**.

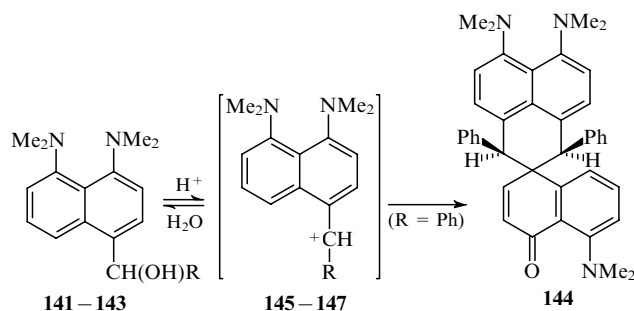


Различная направленность реакций циклоприсоединения в протонных средах и в присутствии катализаторов Льюиса объясняется следующим образом. В сильнокислой протонной среде, где наблюдается образование несимметричных спироприсоединений **93** и **136**, исходный спирт вследствие высокой основности «протонной губки», очевидно, практически нацело протонирован. Поэтому маловероятно, что он будет легко реагировать с карбокатионом **134a**. В результате  $[4\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединение становится для последнего единственно возможным способом взаимодействия, тем более что его концентрация может быть достаточно большой. В то же время на поверхности адсорбента карбокатион **134a** образуется в небольшой концентрации. Находясь в окружении избытка исходного спирта, он будет реагировать прежде всего с ним, давая симметричное спироприсоединение **92**, или с другим сильным нуклеофилом. Таким образом, для нафтилметильных карбокатионов на основе «протонных губок» существуют две различающиеся по механизму реакции циклоприсоединения, ведущие к спироприсоединениям двух типов.

Самым удивительным в реакции образования спироприсоединений **93** и **136** является то, что вопреки законам электростатики положительно заряженные атомы C двух метиленовых групп соединяются друг с другом. Как показывают данные квантово-механических расчетов,<sup>140, 142, 143</sup> этому благоприятствует симметрия граничных орбиталей. Процесс, по-видимому, не является синхронным и протекает через образование бирадикального интермедиата.

Иначе ведут себя при действии кислот вторичные спирты **141**–**143**. В то время как два первых остаются неизменными даже при длительном нагревании в концентрированной  $\text{HCl}$  или  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ , их фенильный аналог образует с выходом 87% спироприсоединение **144**.<sup>140</sup> Первоначально этому веществу была ошибочно приписана изомерная структура типа **93**, но последующие рентгеноструктурные исследования показали правильность симметричной структуры.<sup>144</sup> В настоящее время до конца не ясно, образуется ли соединение **144** по механизму двухступенчатого электрофильного замещения, наподобие спироаддукта **92**, или это результат  $[4\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединения двух молекул карбокатиона **147**, аномальная направленность которого вызвана пространственными причинами.

Так же различно поведение спиртов **141**–**143** по отношению к  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Соединение **141** при кипячении в бензоле в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  подвергается дегидратации, протекающей, очевидно, через карбокатион **145** по механизму *E1*-элиминирования. При этом с хорошим выходом получается 4-винилпроизводное **74**. Спирты **142**, **143** в тех же условиях не изменяются.<sup>109</sup> По-видимому, инертность спирта **142** как в протонных средах, так и в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вызвана дестабилизацией катиона **146** электроакцепторной группой  $\text{CF}_3$ , ввиду чего он не образуется в достаточной для протекания реакции стационарной концентрации.

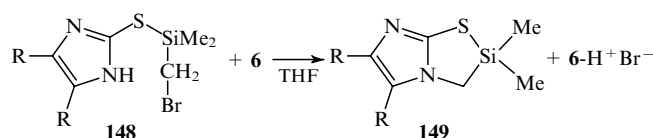


R = Me (**141**, **145**);  $\text{CF}_3$  (**142**, **146**), Ph (**143**, **147**).

Пожалуй, в процессах циклоприсоединения больше, чем в каком-либо другом превращении, проявляется специфика реакционной способности нафталиновых «протонных губок», обусловленная сильным +*M*-эффектом двух диметиламиногрупп. Действительно, такие же реакции, обнаруженные позднее в ряду спиртов на основе 1,8-диметокси-, 1-диметиламино-8-метокси-<sup>145</sup> и даже 1-диметиламинонафталина,<sup>92</sup> протекают значительно труднее и дают с невысокими выходами спиросоединения только какого-то одного типа.

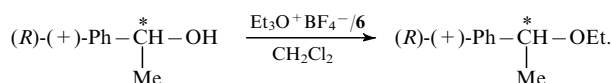
## VI. Использование «протонных губок» в органическом синтезе

В литературе неоднократно упоминалось об использовании «протонной губки» в органическом синтезе, преимущественно в качестве сильного, но малонуклеофильного основания. Ее применение полезно в тех случаях, когда требуется ионизировать кислотную связь X–H или связать выделяющуюся в реакции кислоту, не затронув при этом другие чувствительные к основаниям группировки. Типичным примером может служить протекающая в присутствии «губки» **6** циклизация имидазолов **148** в 2-диметилсила-3*H*-имидазо[2,1-*b*]тиазолы **149** с выходом > 80%. Замена соединения **6** обычными основаниями ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{MeO}^-$  и т.п.) вызывает разрыв связи S–Si.<sup>146</sup>

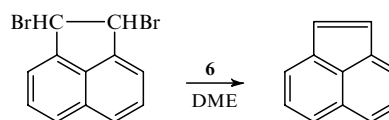


R = H, Ph.

В реакциях хиральных соединений, требующих присутствия основания, «протонная губка» практически не вызывает рацемизации и способствует сохранению высокой оптической чистоты.<sup>147–149</sup> Примером может служить превращение оптически активных спиртов в простые эфиры при действии тетрафторбората триэтилоксиция.<sup>147</sup>



Весьма неожиданным оказалось применение «протонной губки» в качестве дебромлирующего агента при превращении *виц*-дибромидов в алкены.<sup>150</sup> Так, нагреванием соединения **6** с дибромонафталином в диметоксиэтаноле с выходом, близким к количественному, получен аценафтилен. В аналогичную реакцию вступают дибромиды кумарина, изокумарина, халкона и т.д. К сожалению, проследить за судьбой «протонной губки» в данном превращении не удалось.



Другие примеры использования «протонной губки» в органическом синтезе приведены в работах<sup>151–154</sup>.

## VII. Заключение

Обнаружение высокой основности у 1,8-бис(диалкиламино)нафталинов стимулировало поиск других, еще более сильных нейтральных органических оснований. Исследования в этом направлении привели к формированию интересной области органической химии — химии «протонных губок». И хотя сейчас нафталиновые «губки» — уже не «рекордсмены» среди нейтральных оснований, возможности дизайна на их основе новых соединений с необычными физико-химическими свойствами еще далеко не исчерпаны. Так, значительный интерес представляют различные комбинированные, например, протоно-гидридные «губки»; получение и исследование гидроксипроизводных 1,8-бис(диалкиламино)нафталинов; развитие химии их металлоорганических производных и многое другое. Наконец, можно ожидать, что нафталиновые «протонные губки» окажутся перспективными строительными блоками для конструирования супрамолекулярных структур со специфическими рецепторными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-32153а).

## Литература

1. R.W.Alder, P.S.Bowman, W.R.S.Steele, D.R.Winterman. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 723 (1968)
2. А.Ф.Пожарский, А.Н.Суслов, Н.М.Старшиков, Л.Л.Попова, Н.А.Клюев, В.А.Адакин. *Журн. орг. химии*, **16**, 2216 (1980)
3. Y.K.Lau, P.P.S.Saluja, P.Kebarle, R.W.Alder. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7328 (1978)
4. *Trademark of Aldrich Chemical Co.*, Milwaukee, WI, USA
5. H.A.Staab, T.Saupe, C.Krieger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 731 (1983)
6. H.A.Staab, M.Höne, C.Krieger. *Tetrahedron Lett.*, 1905 (1988)
7. T.Saupe, C.Krieger, H.A.Staab. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 451 (1986)
8. M.A.Zirnststein, H.A.Staab. *Angew. Chem.*, **99**, 460 (1987)
9. C.Krieger, I.Newson, M.A.Zirnststein, H.A.Staab. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 84 (1989)
10. H.A.Staab, M.A.Zirnststein, C.Krieger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 86 (1989)
11. R.Schwesinger, M.Mißfeldt, K.Peters, H.G. von Schnering. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 1165 (1987)
12. H.A.Staab, T.Saupe. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 865 (1988)
13. A.L.Llamas-Saiz, C.Foces-Foces, J.Elguero. *J. Mol. Struct.*, **328**, 297 (1994)
14. F.Hibbert. *Acc. Chem. Res.*, **17**, 115 (1984)
15. R.W.Alder. *Chem. Rev.*, **89**, 1215 (1989)
16. F.Krollipfeiffer. *Liebigs. Ann. Chem.*, **430**, 161 (1922)
17. F.Hibbert. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1862 (1974)
18. W.G.Braun, N.J. Letang. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 358 (1941)
19. H.Quast, W.Risler, G.Dollsch. *Synthesis*, 558 (1972)

20. Л.А.Курасов, А.Ф.Пожарский, В.В.Кузьменко. *Журн. орг. химии*, **17**, 1944 (1981)
21. E.M.Arnett, K.G.Venkatasubramanian, R.T.McIver, E.K.Fukuda, F.G.Bordwell, R.D.Press. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 325 (1982)
22. R.W.Alder, M.R.Bryce, N.C.Goode, N.Miller, J.Owen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2840 (1981)
23. F.Hibbert, G.R.Simpson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 243 (1987)
24. T.Barth, C.Krieger, F.A.Neugebauer, H.A.Staab. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 1006 (1991)
25. А.Ф.Пожарский, Л.А.Курасов, В.В.Кузьменко, Л.Л.Попова. *Журн. орг. химии*, **17**, 1005 (1981)
26. R.W.Alder, J.E.Anderson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2086 (1973)
27. Н.В.Висторобский, А.Ф.Пожарский. *Журн. орг. химии*, **32**, 71 (1996)
28. В.А.Озерянский, А.Ф.Пожарский, Н.В.Висторобский. *Журн. орг. химии*, **33**, 285 (1997)
29. Л.А.Курасов, А.Ф.Пожарский, В.В.Кузьменко. *Журн. орг. химии*, **19**, 859 (1983)
30. А.Ф.Пожарский, В.А.Озерянский, В.В.Кузьменко. *Журн. орг. химии*, **32**, 76 (1996)
31. G.Rimmler, C.Krieger, F.A.Neugebauer. *Chem. Ber.*, **125**, 723 (1992)
32. A.L.Llamas-Saiz, C.Foces-Foces, J.Elguero, P.Molina, M.Alajarin, A.Vidal. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1667 (1991)
33. A.L.Llamas-Saiz, C.Foces-Foces, J.Elguero, P.Molina, M.Alajarin, A.Vidal. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2033 (1991)
34. B.Brzezinski, T.Glowiak, E.Grech, Z.Malarski, L.Sobczyk. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1643 (1991)
35. H.A.Staab, C.Krieger, M.Höne. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 5629 (1988)
36. R.L.Benoit, D.Lefebvre, M.Frechette. *Can. J. Chem.*, **65**, 996 (1987)
37. R.W.Alder, M.R.Bryce, N.G.Goode. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 477 (1982)
38. R.W.Alder, N.G.Goode. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 108 (1976)
39. A.Awwal, F.Hibbert. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1589 (1977)
40. F.Hibbert, G.R.Simpson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 613 (1987)
41. F.Hibbert, K.P.P.Hunte. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1895 (1983)
42. В.И.Соколов, А.Ф.Пожарский, И.С.Кашпаров, А.Г.Иванов, Б.И.Ардашев. *Химия гетероцикл. соединений*, 558 (1974)
43. F.Hibbert, K.P.P.Hunte. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1562 (1981)
44. А.Ф.Пожарский, Н.Л.Чикина, В.В.Висторобский, В.А.Озерянский. *Журн. орг. химии*, **33**, 1810 (1997)
45. В.А.Озерянский, А.Ф.Пожарский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1501 (1997)
46. Л.А.Курасов, А.Ф.Пожарский, В.В.Кузьменко, Н.А.Клюев, А.И.Чернышев, С.С.Горячев, Н.Л.Чикина. *Журн. орг. химии*, **19**, 590 (1983)
47. R.S.Brown, A.Tse. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5222 (1980)
48. В.А.Озерянский. Дис. канд. хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 1997
49. J.Layne, M.Menendez, J.L.Saiz Velasco, A.L.Llamas-Saiz, C.Foces-Foces, J.Elguero, P.Molina, M.Alajarin, A.Vidal. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 709 (1993)
50. B.Brzezinski, G.Schroeder, E.Grech, Z.Malarski, L.Sobczyk. *J. Mol. Struct.*, **274**, 75 (1992)
51. M.Eigen. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **3**, 1 (1964)
52. F.Hibbert. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 463 (1973)
53. A.Awwal, R.Burt, A.J.Kresge. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1566 (1981)
54. A.Awwal, F.Hibbert. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 152 (1977)
55. А.Ф.Пожарский, В.В.Кузьменко, Г.Г.Александров, Д.В.Дмитриенко. *Журн. орг. химии*, **31**, 570 (1995)
56. H.Einspahr, J.-B.Robert, R.E.Marsh, J.D.Roberts. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29**, 1611 (1973)
57. A.L.Llamas-Saiz, C.Foces-Foces, P.Molina, M.Alajarin, A.Vidal, R.M.Claramunt, J.Elguero. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1025 (1991)
58. W.Wong-Ng, S.C.Nyburg, A.Awwal, R.Jankie, A.J.Kresge. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38**, 559 (1982)
59. R.W.Alder, N.C.Goode, T.J.King, J.M.Mellor, B.W.Mellor. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 173 (1976)
60. F.H.Allen, J.E.Davies, J.J.Gallo, O.Johnson, O.Kennard, C.F.Macrae, E.M.Mitchell, G.F.Mitchel, J.M.Smith, D.G.Watson. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **31**, 187 (1991)
61. А.Ф.Пожарский, Г.Г.Александров, Н.В.Висторобский. *Журн. орг. химии*, **27**, 1536 (1991)
62. L.van Meervelt, K.Platteborze, Th.Zeegers-Huyskens. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1087 (1994)
63. D.E.Fenton, M.R.Truter, B.L.Vickery. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 93 (1971)
64. M.R.Truter, B.L.Vickery. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 395 (1972)
65. D.Pizalska, R.Pizalski, T.Borowiak. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 211 (1983)
66. K.Wozniak, T.M.Krygowski, B.Kariuki, W.Jones, E.Grech. *J. Mol. Struct.*, **240**, 111 (1990)
67. E.Bartoszak, M.Jaskolski, E.Grech, T.Gustafson, I.Olovsson. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **50**, 358 (1994)
68. T.Glowiak, Z.Malarski, L.Sobczyk, E.Grech. *J. Mol. Struct.*, **270**, 441 (1992)
69. T.Glowiak, Z.Malarski, L.Sobczyk, E.Grech. *J. Mol. Struct.*, **157**, 329 (1987)
70. Z.Malarski, T.Lis, E.Grech, J.Nowicka-Scheibe, K.Majewska. *J. Mol. Struct.*, **221**, 227 (1990)
71. B.Brzezinski, E.Grech, J.Nowicka-Scheibe, T.Glowiak, Z.Malarski, L.Sobczyk. *J. Mol. Struct.*, **327**, 71 (1994)
72. K.Wozniak, H.He, J.Klinowski, W.Jones, E.Grech. *J. Phys. Chem.*, **98**, 13755 (1994)
73. D.A.Brown, W.Clegg, H.M.Colquhoun, J.A.Daniels, I.R.Stephenson, K.Wade. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 889 (1987)
74. P.K.Miller, K.D.Abney, A.K.Rappe, O.P.Anderson, S.H.Strauss. *Inorg. Chem.*, **27**, 2255 (1988)
75. P.J.Kellet, O.P.Anderson, S.H.Strauss, K.D.Abney. *Can. J. Chem.*, **67**, 2023 (1989)
76. J.Kanters, A.Schouten, J.Kroon, E.Grech. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47**, 807 (1991)
77. J.Kanters, A.Schouten, J.Kroon, E.Grech. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **48**, 1254 (1992)
78. J.Kanters, E.H.ter Horst, J.Kroon, E.Grech. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **48**, 328 (1992)
79. N.Odiaga, J.A.Kanters, B.T.G.Lutz, E.Grech. *J. Mol. Struct.*, **273**, 183 (1992)
80. J.Kanters, A.Schouten, A.J.Duisenberg, T.Glowiak, Z.Malarski, L.Sobczyk, E.Grech. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47**, 2148 (1991)
81. O.R.Israel, J.A.Kanters, E.Grech. *J. Mol. Struct.*, **274**, 151 (1992)
82. T.Glowiak, E.Grech, Z.Malarski, L.Sobczyk. *J. Mol. Struct.*, **295**, 105 (1993)
83. M.L.Raves, J.A.Kanters, E.Grech. *J. Mol. Struct.*, **271**, 109 (1992)
84. E.Bartoszak, Z.Dega-Szafran, M.Grunwald-Wyspianska, M.Jaskolski, M.Szafran. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 2085 (1993)
85. K.Wozniak, C.C.Wilson, K.S.Knight, W.Jones, E.Grech. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **52**, 691 (1996)
86. B.Brzezinski, T.Glowiak, E.Grech, Z.Malarski, L.Sobczyk. *Croat. Chem. Acta*, **65**, 101 (1992)
87. K.Wozniak, H.He, J.Klinowski, W.Jones, T.L.Barr. *J. Phys. Chem.*, **100**, 11408 (1996)
88. O.Salas, J.A.Kanters, E.Grech. *J. Mol. Struct.*, **271**, 197 (1992)
89. B.Brzezinski, T.Glowiak, E.Grech, Z.Malarski, W.Sawka-Dobrowolska, L.Sobczyk. *J. Mol. Struct.*, **299**, 1 (1993)
90. W.Sawka-Dobrowolska, E.Grech, B.Brzezinski, Z.Malarski, L.Sobczyk. *J. Mol. Struct.*, **319**, 11 (1994)
91. Z.Dega-Szafran, B.Nowak-Wydra, M.Szafran. *Magn. Reson. Chem.*, **31**, 726 (1993)
92. Н.В.Висторобский, О.В.Виноградова, А.Ф.Пожарский. *Изв. АН. Сер. хим.*, (1998) (в печати)
93. В.А.Озерянский, А.Ф.Пожарский. *Изв. АН. Сер. хим.*, (1998) (в печати)
94. B.Brycki, B.Brzezinski, E.Grech, Z.Malarski, L.Sobczyk. *Magn. Reson. Chem.*, **29**, 558 (1991)
95. L.Ernst. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **30**, 794 (1975)
96. K.Wozniak, H.He, J.Klinowski, E.Grech. *J. Phys. Chem.*, **99**, 1403 (1995)
97. R.L. de Groot, D.J.Sikkema. *J. R. Neth. Chem. Soc.*, **95**, 10 (1976)



98. J.Klimkiewicz, L.Stefaniak, B.Brzezinski, E.Grech, S.Kuroki, I.Ando, G.A.Webb. *J. Mol. Struct.*, **323**, 193 (1994)
99. E.Grech, L.Stefaniak, I.Ando, H.Yoshimizu, G.A.Webb, L.Sobczyk. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2716 (1990)
100. E.Grech, L.Stefaniak, I.Ando, H.Yoshimizu, G.A.Webb. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 3761 (1991)
101. A.L.Llamas-Saiz, C.Foces-Foces, J.Elguero, F.Aguilar-Parrilla, H.-H.Limbach, P.Molina, M.Alajarin, A.Vidal, R.M.Claramunt, C.Lopez. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 209 (1994)
102. Н.В.Висторобский, А.Ф.Пожарский, М.И.Руднев. *Изв. АН. Сер. хим.*, (1998) в печати
103. D.Stephenson, J.A.S.Smith. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **416**, 149 (1988)
104. B.Nogaj, K.Wozniak, D.Lemanski, M.Ostafin, E.Grech. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **4**, 187 (1995)
105. E.Hasselbach, A.Henriksson, F.Jachimowicz, J.Wirz. *Helv. Chim. Acta*, **55**, 1757 (1972)
106. K.Wozniak, H.He, J.Klinowski, W.Jones, T.L.Barr. *J. Phys. Chem.*, **99**, 14667 (1995)
107. K.Wozniak, H.He, J.Klinowski, T.L.Barr, P.Milart. *J. Phys. Chem.*, **100**, 11420 (1996)
108. Л.А.Курасов. Дис. канд. хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 1981
109. Н.В.Висторобский, А.Ф.Пожарский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2297 (1996)
110. Н.В.Висторобский, А.Ф.Пожарский. *Журн. орг. химии*, **27**, 1543 (1991)
111. Z.Malarski, L.Sobczyk, E.Grech. *J. Mol. Struct.*, **177**, 339 (1988)
112. S.D.Hamann, M.Linton. *Aust. J. Chem.*, **29**, 1641 (1976)
113. E.Grech, Z.Malarski, L.Sobczyk. *J. Mol. Struct.*, **129**, 35 (1985)
114. E.Grech, Z.Malarski, L.Sobczyk. *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 259 (1986)
115. B.Brzezinski, E.Grech, Z.Malarski, L.Sobczyk. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 1777 (1990)
116. M.Rentzea, T.Saupe, W.Brox, H.A.Staab. *Org. Mass Spectrom.*, **24**, 367 (1989)
117. M.Rentzea, G.Rimmler, F.A.Neugebauer. *Org. Mass Spectrom.*, **28**, 494 (1993)
118. J.P.Maier. *Helv. Chim. Acta*, **57**, 994 (1974)
119. Н.Т.Берберова, О.Ю.Охлобыстин. *Журн. орг. химии*, **19**, 1114 (1983)
120. R.W.Alder, R.Gill, N.C.Goode. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 973 (1976)
121. T.Barth, C.Krieger, H.A.Staab, F.A.Neugebauer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1129 (1991)
122. Z.Pawelka, Th. Zeegers-Huykens. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **200**, 565 (1989)
123. B.Brzezinski, E.Grech, Z.Malarski, L.Sobczyk. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 857 (1991)
124. S.Toppet, K.Platteborze, Th. Zeegers-Huyskens. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 831 (1995)
125. B.Brzezinski, E.Grech, Z.Malarski, L.Sobczyk. *Pol. J. Chem.*, **68**, 261 (1994)
126. F.Gerson, E.Haselbach, G.Plattner. *Chem. Phys. Lett.*, **12**, 316 (1971)
127. J.A.Platts, S.T.Howard, K.Wozniak. *J. Org. Chem.*, **59**, 4647 (1994)
128. A.L.Llamas-Saiz, C.Foces-Foces, A.Martinez, J.Elguero. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 923 (1995)
129. S.N.Gamage, R.H.Morris, S.J.Rettig, D.C.Thackray, I.S.Thornburn, B.R.James. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 894 (1987)
130. В.А.Озерянский, А.Ф.Пожарский, А.М.Фомченков. *Изв. АН. Сер. хим.*, (1998) в печати
131. Н.В.Висторобский, А.Ф.Пожарский. *Журн. орг. химии*, **25**, 2154 (1989)
132. Н.В.Висторобский, О.В.Виноградова, А.Ф.Пожарский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 348 (1997)
133. А.Ф.Пожарский, В.В.Дальниковская. *Успехи химии*, **50**, 1559 (1981)
134. Н.В.Висторобский, А.Ф.Пожарский, А.И.Чернышев, С.В.Шоршнев. *Журн. орг. химии*, **27**, 1036 (1991)
135. G.Opitz, K.Rieth, G.R.Rimmler. *Tetrahedron. Lett.*, 167 (1986)
136. F.Terrier, J.-C.Halle, M.-J.Pouet, M.-P.Simonnin. *J. Org. Chem.*, **51**, 409 (1986)
137. R.D.Chambers, S.R.Korn, G.Sandford. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 856 (1993)
138. J.E.Douglass, H.Shih, R.E.Fraas, D.E.Craig. *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 1185 (1970)
139. H.J.Reich, M.L.Cohen. *J. Org. Chem.*, **44**, 3148 (1979)
140. N.V.Vistorobskii, A.F.Pozharskii, S.V.Shorshnev, A.I.Chernyshev. *Mendeleev Commun.*, 10 (1991)
141. А.Ф.Пожарский, Н.В.Висторобский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1016 (1996)
142. M.E.Kletskii, A.F.Pozharskii. In *Proceedings of the 7th International Symposium on Chiral Discrimination*. Jerusalem, 1995. P. 12
143. M.E.Kletskii, A.F.Pozharskii. In *Proceedings of the 7th Meeting on Stereochemistry*. Trest Castle, 1995. P. 116
144. А.Ф.Пожарский, Г.Г.Александров, Н.В.Висторобский. *Журн. орг. химии*, **32**, 1049 (1996)
145. Н.В.Висторобский, А.Ф.Пожарский, М.И.Руднев, А.И.Чернышев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2039 (1996)
146. H.Alper, M.S.Wolin. *J. Org. Chem.*, **40**, 437 (1975)
147. M.Jo Diem, D.F.Burow, J.L.Fry. *J. Org. Chem.*, **42**, 1801 (1977)
148. D.A.Evans, A.E.Weber. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6757 (1986)
149. D.A.Evans, S.J.Miller, M.D.Ennis. *J. Org. Chem.*, **58**, 471 (1993)
150. T.-L.Ho, C.M.Wong. *Synth. Commun.*, **5**, 87 (1975)
151. T.Uchamaru, K.Nasarak, T.Mukaiyama. *Chem. Lett.*, 1551 (1981)
152. R.Huisgen, A.Mitra, J.R.Moran. *Chem. Ber.*, **120**, 159 (1987)
153. J.K.Stille, P.K.Wong. *J. Org. Chem.*, **40**, 532 (1975)
154. S.Th.Sigurdsson, B.Seeger, U.Kutzke, F.Eckstein. *J. Org. Chem.*, **61**, 3883 (1996)

## NAPHTHALENE «PROTON SPONGES»

**A.F.Pozharskii**

*Rostov State University*

*7, ul. Zorge, 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax +7(863)228-5667*

Methods of synthesis, physico-chemical and structural characteristics as well as reactivity of 1,8-bis(dialkylamino)naphthalenes and some of their close analogues pertaining to the class of the so-called «proton sponges» are considered.

Bibliography — 154 references.

*Received 7th April 1997*